

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 262 649 B1

10 DE 37 50 864 T 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 23/02  
C 08 J 3/20  
C 08 K 3/00

21 Deutsches Aktenzeichen: 37 50 864.4  
88 Europäisches Aktenzeichen: 87 114 228.7  
88 Europäischer Anmeldetag: 29. 9. 87  
87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 4. 88  
87 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 14. 12. 94  
87 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27. 4. 95

30 Unionspriorität: 32 33 31  
30.09.86 US 913517

73 Patentinhaber:  
Union Carbide Corp., Danbury, Conn., US

74 Vertreter:  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr.; Barz, P., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 80803 München; Dannenberg, G.,  
Dipl.-Ing.; Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 60313 Frankfurt

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

72 Erfinder:  
Ancker, Fred Harpoth, Warren New Jersey 07080,  
US

64 Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus nicht kompatiblen Kohlenwasserstoffpolymeren.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 50 864 T 2

2 L 198 05 LC ED  
DE 37 50 864 T 2

BEST AVAILABLE COPY

EP 87 114 228.7

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung geeigneter Polymerzusammensetzungen aus Mischungen nicht kompatibler thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere unter Verwendung eines neuen, Kompatibilität verleihenden Systems. Die Erfindung betrifft auch neue Zusammensetzungen, die entsprechend diesem Verfahren hergestellt werden und aus solchen Zusammensetzungen hergestellte Gegenstände.

Im allgemeinen können thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere nicht ohne weiteres mit geeigneten Materialien kombiniert werden, um neue Zusammensetzungen zu erhalten, da diese Polymere ein hohes Molekulargewicht aufweisen und langkettige Moleküle enthalten.

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten mit niedrigem Molekulargewicht sind Materialien mit hohem Molekulargewicht wie Kohlenwasserstoffpolymere nur selten ineinander "löslich". Der Grund hierfür ergibt sich aus den Grundlagen der Thermodynamik. Die fundamentale Antriebskraft zur Löslichkeit oder Mischbarkeit ist die Veränderung der freien Energie beim Mischverfahren. Diese Veränderung muß für zwei Materialien negativ sein, damit sie ineinander löslich sind. Die freie Energie wiederum hat zwei Komponenten, die Enthalpie oder Energieterm und die Entropie oder statistischer Term. Bei kleinen Molekülen dominiert gewöhnlich der Entropieterm: das Mischen von zwei Komponenten führt zu einer großen Zunahme der möglichen, unterscheidbaren molekularen Anordnungen, daher verursacht das Mischen kleiner Moleküle einen großen Entropie-Zuwachs. Die Energie (Enthalpie)-Änderung, die aufgrund des Mischens auftritt, hängt wiederum von der Nettodifferenz zwischen der aufgewendeten Energie zur Trennung der Moleküle jeder Komponente voneinander und der gewonnenen Energie aufgrund des Kontakts der ungleichen Moleküle der Mischung ab. Wird mehr Energie gewonnen als aufgewendet, ist der Mischvorgang exotherm. Muß mehr Energie aufgewendet werden als gewonnen wird, ist der Mischvorgang endotherm. Wegen des großen Entropiegewinns im Falle kleiner Moleküle, können die Kom-

ponenten eine ziemlich große Mischungs-Endothermie haben und trotzdem mischbar sein; daher können Flüssigkeiten mit niedrigem Molekulargewicht ziemlich verschieden sein und trotzdem homogene Einphasensysteme bleiben, wenn sie vermischt werden.

Diese Situation verändert sich drastisch, wenn das Molekulargewicht beider Komponenten höher ist: wird das Molekül größer, vermindert sich die Zahl der Moleküle, weniger unterscheidbare Anordnungen treten auf und die Entropiewirkung wird rasch unwesentlich. Deshalb dominiert bei Polymermischungen der Energieterm (Enthalpie). Aus diesem Grund sind zwei Polymere im allgemeinen nicht mischbar, es sei denn, sie weisen bevorzugte (exotherme) molekulare Wechselwirkungen auf.

Daher sind thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere mit hohem Molekulargewicht selten ineinander löslich oder gar mischbar. Die große Mehrheit von Paaren verschiedener thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere bilden beim Mischen heterogene Mischungen und sind daher nicht kompatibel. Der Grad oder das Ausmaß der Heterogenität oder Inkompatibilität variiert selbstverständlich entsprechend den Detailstrukturen der vorliegenden Polymerpaare. (Für eine detailliertere Erörterung einschließlich der Beschreibung einzelner Polymersysteme siehe "Polymer/Polymer Miscibility" von O. Olabisi et al., New York (Academic Press) 1979 sowie die hierin genannten Literaturhinweise).

Da die meisten Paare unterschiedlicher Kohlenwasserstoffpolymer nicht kompatibel sind, ist der gebräuchlichste Weg, der zur Herstellung neuer Kohlenwasserstoffzusammensetzungen begangen wurde, die Copolymerisation, d. h. die Polymerkomponenten werden kombiniert, während sie sich noch in einem Prepolymerstadium als Monomer befinden. Auf diesem Wege sind zahlreiche kommerziell wichtige Materialien wie statistische-, Block- und Pfropf-Copolymere aus einer großen Zahl von Monomeren gebildet worden. Jedoch sind Copolymere im allgemeinen teurer in der Herstellung als einzelne Homopolymere, und die Copolymerisation schafft keine Lösung für das allgemeine Problem der Herstellung geeigneter Mischungen aus

bereits vorhandenen Polymeren.

Ein anderes Verfahren der Herstellung neuer Kohlenwasserstoff-  
zusammensetzungen wurde in den 50er Jahren von W.F. Watson und  
Mitarbeitern bei British Rubber Producers' Research Associa-  
tion entwickelt, siehe z. B. GB-A-828 895 sowie den Artikel  
mit dem Titel "Polymerization of Admixed Monomers by the Cold  
Mastication of Rubber", Transactions I.R.I., Bd. 34(1), 1958,  
S. 8-19. Diese Forscher zeigen, daß die Zugabe von Monomeren,  
die eine Additions-Polymerisation auf der Grundlage freier  
Radikale bewirken können, zu Kautschuk während intensiven  
Mischens zu einer Bildung von Pfropf-Copolymeren mit ein-  
maligen und zweckmäßigen Eigenschaften führen kann. Die  
Einleitung der Pfropf-Reaktion wird durch freie Radikale  
verursacht, die durch mechanische und thermische Spaltung der  
Kautschukmoleküle während hoch-scherintensiven Mischens  
gebildet werden, und mindestens ein Teil des Monomers wird zu  
Verzweigungen von dem ursprünglichen Polymer polymerisiert.  
Jedoch werden mit diesem Verfahren keine neuen Zusammen-  
setzungen durch Kombinationen vorhandener Hochpolymere  
hergestellt.

Die gleichen Forscher haben aber auch dargelegt, daß es unter  
geregelten Bedingungen hochintensiven Mischens möglich ist,  
Pfropf-Interpolymere zwei verschiedener Kautschukarten zu  
schaffen. (Siehe GB-A-832 193 und den Artikel "Produktion of  
Natural Rubber-Synthetic Rubber Interpolymers by Cold Mastica-  
tion", Transactions I.R.I., Bd. 33, 1957, S. 22-32.) Heute ist  
es in der Kautschukindustrie üblich, Formulierungen zu  
verwenden, die mehr als einen Kautschuktyp enthalten. Es ist  
jedoch wichtig festzustellen, daß Kautschukverbindungen  
zusätzlich zu der Verkoppelung, die während des intensiven  
Mischens auftritt, weiterhin gehärtet werden müssen, um  
zweckmäßige mechanische Eigenschaften zu erzielen. Das  
Härtungsverfahren bewirkt zusätzliche Polymer/Polymer-Ver-  
koppelungen. Mischungen von hitzehärtbaren Polymeren wie  
Schwefel-gehärtete (vulkanisierte) Kautschukzusammensetzungen,  
hergestellt aus Mischungen unterschiedlicher Kautschukelasto-  
mere, sind also seit vielen Jahren kommerziell in Gebrauch.

Im Gegensatz dazu waren die Versuche der letzten Jahre, geeignete Mischungen thermoplastischer Polymere durch hochintensives Mischen zu schaffen, weniger erfolgreich, und das sogar bei Polymeren die in der Zusammensetzung so ähnlich sind wie Olefin-Homo- und Copolymere. Diese Tatsache wird veranschaulicht durch den Artikel von R.E. Robertson und D.R. Paul: "Stress-Strain Behavior of Polyolefin Blends", J. Applied Polymer Science, Bd. 17, S. 2579-2595, 1973. Die Zeichnungen 1,3,4, und 5 in diesem Artikel zeigen für Mischungen von Polypropylen-Homopolymer entweder mit Polyethylen mit geringer Dichte (LDPE) oder mit Polyethylen-Homopolymer mit großer Dichte (HDPE) einen steilen Abfall der Dehnfähigkeit, gemessen als Zerreißdehnung, im Vergleich zu den Eigenschaften der Komponenten. Selbst Mischungen von LDPE und HDPE unterliegen einem merklichen Verlust der Dehnfähigkeit nach dem Mischen im Vergleich dazu, was man von mittleren Werten der unvermischten Bestandteile erwarten müßte. Bei Polymeren mit noch stärker verschiedener Zusammensetzung sind die Probleme im allgemeinen viel schlimmer; siehe den Artikel von D.R. Paul et al.: "The Potential for Reuse of Plastics Recovered from Solid Wastes", Polymer Eng. and Science, Bd. 12, S. 157-166, 1972, der die Eigenschaften von Polyethylen-(PE), Polystyrol-(PS) und Polyvinylchlorid (PVC)-Mischungen behandelt. Die Daten in diesem Artikel (siehe z. B. Zeichnung 4) zeigen klar, daß nicht nur die Dehnfähigkeit, sondern auch die Festigkeit der Zusammensetzungen durch Mischen stark verschlechtert wird.

Ein anderer Weg zur Lösung des Problems des Mischens bereits fertiger Kohlenwasserstoffpolymere ist die Zugabe von Initiierungsmitteln auf der Basis freier Radikale während des Mischvorgangs. Z. B. wurde in US-A-3 261 885 die Herstellung von Mischungen von Polyolefinen und Polyamiden durch Heißvermischen in Anwesenheit eines Peroxids als Initiierungsmittel auf der Basis freier Radikale beschrieben. Obwohl mit diesen Verfahren Zusammensetzungen erhalten werden, die bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als einfache, zusammen-gemischte Mischungen ohne Verwendung eines Initiierungsmittels

auf der Basis freier Radikale, laufen diese Verfahren bis zur Beendigung sehr rasch ab und sind schwer zu steuern. Es ist daher sehr schwierig, eine beständige Produktqualität zu erhalten. Die Produkte können auch teilweise vernetzt sein, was deren Verwendung zum Spritzgießen und Strangpressen erschwert. Ein anderer Nachteil der Verwendung eines Initiierungsmittels auf Basis freier Radikale ist es, daß die Zersetzungsprodukte des Initiierungsmittels geruchsbehaftete Materialien sind, die im Produkt einen unguten Geruch erzeugen.

Ein weiterer Versuch bestand in der Zugabe einer Kompatibilität-verleihenden Komponente wie ein Schmiermittel oder eine Seife oder - vorzugsweise - ein Copolymer mit Kettensegmenten, die einem oder beiden der in dem thermoplastischen Harz enthaltenen ähnlich oder damit identisch sind. Beispiele von Kompatibilität-verleihenden Additiven mit niedrigem Molekulargewicht werden in US-A-4 251 424 gegeben, wo Sulfonamide und Olefin/Säure-Addukte mit niedrigem Molekulargewicht verwendet werden, um Polyamid/modifiziertes Polyethylen-Mischungen kompatibel zu machen. In US-A-4 283 459 werden aliphatische Alkohole verwendet, um PE/PP-Mischungen kompatibel zu machen. Weitere Beispiele von polymeren, Kompatibilität-verleihenden Mitteln werden in JP-A-58007440 und in JP-A-60020947 beschrieben, wo kautschukartige statistische Ethylen/Propylen-Copolymere bzw. Polyolefin-modifizierte flüssige Kautschukmaterialien verwendet werden, um die den Polyethylen/Polypropylen-(PE/PP)-Mischungen innewohnende Inkompatibilität auszuschalten.

Der Hauptnachteil dieses Verfahrens ist, daß es ziemlich unwirksam ist. Gewöhnlich müssen derart große Mengen an Kompatibilität-verleihenden, zu Verknüpfungen führenden Additiven oder Copolymeren verwendet werden, daß die Eigenschaften des Additivs das Eigenschaftsprofil der Mischung stark beeinflussen.

Ein weiterer Weg war das Einbringen funktioneller Gruppen in die Komponenten des thermoplastischen Polymers durch vorheriges Aufpfropfen oder durch Copolymerisation. Durch Auswahl

komplementärer Substituenten für das Polymerpaar, dem Kompatibilität verliehen werden sollte, wobei die Substituenten eine starke Wechselwirkung bewirken bis hin und einschließlich der Bildung chemischer Bindungen, ist es möglich, Polymermischungen mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Ein Beispiel für diesen Weg wird in US-A-3 299 176 gegeben. In diesem Falle wird zwei Polyolefinen Kompatibilität verliehen, indem saure Gruppen in eines der Olefinpolymere und basische Gruppen in das andere Polyolefin eingebracht werden. Ein jüngeres Beispiel ist in der Internationalen Anmeldung WO 85/02858 mit dem Titel "Polymer Blends Containing a Polymer Having Pendant Oxazoline Groups" beschrieben worden. In dieser Patentanmeldung wird die Verwendung zyklischer Imino-Ether-Seitengruppen in einem Polymer und die Verwendung komplementärer funktioneller Gruppen (wie Carboxyl, Hydroxyl oder Amin, die sich mit den Imino-Ethergruppen umsetzen können) in dem anderen Polymer beschrieben. In diesem Falle wird eine kovalente Bindung, die die zwei Komponenten des Polymers verbindet, während des Mischens gebildet, und es können kompatible Mischungen mit wesentlich verbesserten Eigenschaften hergestellt werden.

Der Hauptnachteil des Weges mit funktionellen Substituenten ist es, daß dieser teuer ist. Da die Komponenten des thermoplastischen Polymers durch vorheriges Pfropfen oder sogar durch Copolymerisation modifiziert werden müssen, können diese zusätzlichen Verfahrensschritte eine wesentliche Kosten-erhöhung der Endmischung bewirken. Des weiteren muß jemand, der dieses Verfahren in die Praxis umsetzen will, spezielle Polymere allein für den Zweck der Herstellung thermoplastischer Mischungen auf Lager halten, da die modifizierten Polymere, wenn sie allein verwendet werden, oftmals nicht wirtschaftlich sind.

Das allgemeine Problem schlechter mechanischer Eigenschaften bei Mischungen aus vorgefertigten Kohlenwasserstoffpolymeren wird weiterhin verschärft, wenn die Mischungen Füllmittel enthalten, was oftmals zum Verlust wichtiger mechanischer Eigenschaften wie Dehnfähigkeit und Schlagfestigkeit führt.

In GB-A-956 926 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polymer-Harzzusammensetzung beschrieben worden, die das Zusammenkneten eines bestimmten Kohlenwasserstoffharzes und eines wasserunlöslichen Polyamidharzes unter Hitze und Druck in Anwesenheit feiner Teilchen eines chemisch inerten und physikalisch aktiven anorganischen Verstärkungsfüllmittels in einer bestimmten Menge umfaßt. Es wird angenommen, daß das Füllmittel u. a. die Schmelzviskosität des Polyamids wesentlich erhöht, wodurch sie jener des Kohlenwasserstoffharzes näher gebracht wird.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von zusammengemischten Mischungen aus thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymeren zu schaffen, die normalerweise miteinander in verschiedenem Ausmaß nicht kompatibel sind, ohne daß die Notwendigkeit der Modifizierung der Polymeren vor der Verarbeitung besteht.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines solchen Verfahrens, das keine zusätzliche Bearbeitung über das Maß hinaus erfordert, das zur Herstellung von Verbindungen mit Füllmitteln aus einem einzigen thermoplastischen Polymer notwendig ist.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein solches Verfahren zu schaffen, daß keine Verwendung von Initiierungsmitteln auf der Basis freier Radikale wie Peroxide erforderlich macht, die die Herstellung gleichmäßiger Produkte erschweren und Rückstands-Gerüche in dem Endprodukt hervorrufen.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, flammhemmende Polyolefin-Mischungen herzustellen, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, das Vermeiden von halogenierten Verbrennungsprodukten und geringen Einsatz an Rohmaterial und niedrige Verfahrenskosten miteinander verbinden.

Die vorliegende Erfindung schafft ein neues Verfahren zur Herstellung von Mischungen von nicht kompatiblen Kohlenwasserstoffpolymeren mit mineralischen Füllmitteln. Die entstehenden



Polymermischungen mit mineralischen Füllmitteln haben außerordentliche physikalische Eigenschaften.

Entsprechend der vorliegenden Erfindung werden vermischt und compoundiert:

- 5 (I) ein erstes thermoplastisches Kohlenwasserstoffpolymer und (II) ein zweites thermoplastisches Kohlenwasserstoffpolymer, das mit dem ersten Kohlenwasserstoffpolymer nicht kompatibel ist, und (III) einem Kompatibilität verleihenden System, das umfaßt:
- 10 a) ein mineralisches Füllmittel und  
b) von etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von (I), (II) und (III), eines Verstärkungsadditivs, ausgewählt aus:
  - 15 (i) einer Mischung, die zwei Grenzflächenmittel umfaßt, und  
(ii) einem Verstärkungs-Promotor mit wenigstens zwei reaktiven olefinischen Doppelbindungen.

20 Die Erfindung schafft ein Verfahren, das das Mischen nicht kompatibler thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere mittels herkömmlichem Compoundieren, Extrudieren und/oder Formpressen ermöglicht. Dieses Verfahren ist eine wirtschaftliche Methode des Mischens nicht kompatibler thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere.

25 Die entstehenden, mineralisch gefüllten Mischungen der nicht kompatiblen thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere haben physikalische und mechanische Eigenschaften, die denen mineralisch gefüllter Zusammensetzungen von entweder einem Polymer allein oder mineralisch gefüllter Mischungen von  
30 Polymeren ohne verstärkende Additive überlegen sind. Diese Zusammensetzungen sind leicht zu Rohrleitungen wie Röhren oder Leitungen extrudierbar.

#### Kohlenwasserstoff-Polymere

35 Die hier verwendete Bezeichnung nicht kompatible Polymere bezieht sich auf thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere, die beim Vermischen eine Zusammensetzung bilden, die eine

heterogene Mischung darstellt und schlechte mechanische Eigenschaften aufweist.

Eine bevorzugte Gruppe thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere, die erfindungsgemäß kompatibel gemacht werden kann, sind die normalerweise festen Kohlenwasserstoffpolymere, die Polyalkene wie die Polymere und Copolymere von Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Neohexen und 4-Methylpenten umfassen. Diese Polymere können weiterhin rückständige ungesättigte Einheiten enthalten, die nachfolgendes Härten oder Vernetzen ermöglichen, wie es z. B. durch Co- oder Terpolymerisation mit Dienmonomeren wie Norbornadien erreicht werden kann. Die Kohlenwasserstoffpolymeren umfassen auch die Homo- und Copolymeren von Dienen wie Polybutadien und Polyisopren sowie die Copolymeren von Butadien und Isopren mit Styrol. Andere geeignete Kohlenwasserstoffe sind Copolymere der oben genannten mit polaren Monomeren wie Vinylacetat, Ethylacrylat, Vinylchlorid, Acrylamid und Vinylpyrrolidon in einer Menge bis zu 30 Vol.-%.

Besonders bevorzugt sind die kommerziell erhältlichen, normalerweise festen Sorten von Polyolefinen wie HDPE (Polyethylen mit hoher Dichte), LLDPE (lineares Polyethylen mit niedriger Dichte), PP (Polypropylen), Homo- und Copolymere einschließlich EPR und EPDM (Ethylen/Propylen-Kautschukarten) Polyisopren, Butadien und Polybutadien/Styrol-Copolymere.

#### Füllmittel

Die mineralischen Füllmittel, die erfindungsgemäß in dem Kompatibilität-verleihenden System verwendet werden können, sind feinteilige anorganische Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft. Die Füllmittel können Feststoffteilchen, Plättchen, Fasern oder Fibrillen sein, sie können von gleichmäßiger oder ungleichmäßiger Form und amorph oder kristallin sein.

Ein Beispiel für natürliche Silikate ist Kaolinit, auch bekannt als Porzellanerde, die entweder in einer natürlichen (wasserhaltigen) Form oder in einer dehydratisierten (kalzierten) Form vorliegen kann. Beispiele anderer bekannter

Tonmineralien sind Feldspat, Nephelin, Montmorillonit, Bentonit und Attapulgit. Andere typische natürliche Silikate sind Talkum, Glimmer, Wollastonit und Asbest. Verschiedene synthetische Silikate werden gewöhnliche als Füllmittel bei Elastomeren verwendet wie z. B. ausgefällte Kalzium- und Aluminiumsilikate. Besondere Silikate wie natürliche oder synthetische Zeolithe werden manchmal in Polymeren als Bindemittel aufweisende Zusammensetzungen verwendet, wo gute mechanische Eigenschaften für einen entsprechenden Effekt wichtig sind. Beispiele expandierter Silikate sind Perlit und Vermiculit. Beispiele von Siliziumdioxid-Füllmitteln sind pyrogenes Siliziumdioxid oder Quarzstaub, ausgefälltes oder hydratisiertes Siliziumdioxid, glasartiges oder gesintertes Siliziumdioxid und verschiedene natürliche Siliziumdioxid-Füllmittel wie Quarz, Novaculit, Tripelerde und Diatomit. Beispiele von mineralischen Carbonat-Füllmitteln sind die natürlichen Calcit-, Dolomit- und Kalksteinprodukte (Kalzium- und Magnesiumcarbonate), die gemahlen oder in ausgefällter (synthetischer) Form vorliegen können. Basisches Magnesiumcarbonat, gewöhnlich bekannt als Magnesiumcarbonat/hydrat ist besonders geeignet. Es wird im allgemeinen durch die Formel  $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, worin normalerweise  $x = 3,2$ ,  $y = 1$  und  $z = 3,2$  ist, jedoch beträgt der  $\text{Mg(OH)}_2$ -Gehalt gewöhnlich von 25 - 50% und der  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt von 1 - 15 %. Beispiele von Metalloxiden und -hydroxiden sind Aluminiumoxid, Gibbsite, ausgefälltes Aluminiumtrihydrat, Magnesiumhydrat, Manganoxid, Titandioxid, verschiedene Eisenoxide und -hydroxide, Zinkoxide und Zirkonoxid. Beispiele keramischer Füllmittel sind Bariumtitanat, Bariumferrit und Neodymiumtitanat. Beispiele von Sulfat-Füllmitteln sind Baryterde und Gips. Beispiele anderer Füllmittel sind aus Glas hergestellte Fasern, Basalt und andere geschmolzene Glasmaterialien wie Ofenschlacke. Die durchschnittliche Teilchengröße des Füllmittels beträgt gewöhnlich bis zu  $100\mu\text{m}$ , vorzugsweise weniger als  $30\mu\text{m}$ . Die bevorzugten Füllmittel sind flammhemmende Mittel wie

Aluminiumtrihydrat, Magnesiumhydrat und Magnesiumcarbonat/hydrat.

### Verstärkungsadditive

Die Verstärkungsadditive können Verstärkungs-Promotoren oder eine Mischung von Grenzflächenmitteln sein, die nachfolgend beschrieben werden:

### Grenzflächenmittel

Die für das Kompatibilität-verleihende System geeigneten Grenzflächenmittel sind in US-A-4 409 342 beschrieben worden. Diese Grenzflächenmittel müssen bestimmte Kriterien erfüllen, um in dem Kompatibilität-verleihenden System verstärkungsfördernd zu wirken. Diese Kriterien sind:

- (1) Die Grenzflächenmittel müssen mittels Additions- oder Kondensationspolymerisationsreaktionen von chemisch reaktiven Gruppen miteinander copolymerisierbar sein;
- (2) eines der Grenzflächenmittel ist stärker an der Oberfläche des Füllmittels adsorbierbar, während das andere Grenzflächenmittel in den Polymeren mit Füllmittel stärker löslich ist;
- (3) eines der Grenzflächenmittel muß wenigstens eine reaktive olefinische Doppelbindung enthalten, die ein mechanisch-chemisches Aufpfropfen auf wenigstens eines der Polymere während des Schmelzprozesses bewirkt.

In Fällen, wo die Copolymerisation zwischen den Grenzflächenmitteln unmöglich ist, wurden keine synergistischen Systeme gefunden. In Fällen, in denen die Copolymerisation möglich ist, kann das Ausmaß an Synergismus durch einen empirischen Index S bestimmt werden, der wie folgt definiert wird:

$$S = 50(Q_A + Q_S - 0.2)(1 - 10R^{\circ}_f)(0.5 - \Delta^2) \quad (A)$$

worin  $Q_A$  und  $Q_S$  die Alfrey-Price-Resonanz-Parameter der am stärksten reaktiven olefinischen Doppelbindungen in den adsorbierbaren bzw. löslichen Mitteln darstellen;  $R^{\circ}_f$  das relative Fließverhältnis (relative Fließgeschwindigkeit) des absorbier-

baren Mittels bedeutet, bestimmt durch Dünnschichtchromatographie an einem neutralen Silikagel unter Verwendung von Xylol als Eluierungsmittel und Di-n-butylfumarat als Standard; und Delta die Differenz zwischen dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter des löslichen Mittels und dem der Hauptpolymerkomponente bedeutet. Der Synergie-Index ist eine quantitative Darstellung der oben qualitativ beschriebenen Kriterien. In der Gleichung (A) hat der Synergie-Index S einen Wert von mehr als Null, vorzugsweise mehr als 2 und am meisten bevorzugt mehr als 10.

In der Gleichung (A) wird Q im allgemeinen dazu verwendet, die Resonanzwirkung für bei der Copolymerisation verwendete Monomere darzustellen. Eine detaillierte Beschreibung des Begriffs Q wird von T. Alfrey Jr. und L.J. Young in "Copolymerization" Kapitel 2, S. 67 bis 87, 1964, gegeben sowie in den am Ende dieses Abschnitts genannten Literaturhinweisen. Eine umfangreiche Tabellarisierung von Q-Werten für Monomere wird von L.J. Young auf den Seiten II-387, II-404 in der zweiten Ausgabe des Polymer-Handbuchs, herausgegeben von J. Brandrup und E.H. Immergut, Interscience, New York, 1975, vorgenommen. Die Mittel in der Gleichung (A) kann man im allgemeinen nicht in solchen Tabellen finden; jedoch können die Q-Werte der Grenzflächenmittel aus den Werten von Monomeren mit sehr ähnlichen olefinischen Doppelbindungs-Strukturen geschätzt werden. Sind die Q-Werte für sehr ähnliche Strukturen nicht tabellarisch dargestellt, können die Werte experimentell unter Verwendung des Verfahrens entsprechend dem Handbuch von Brandrup und Immergut und den darin zitierten Literaturstellen bestimmt werden. Die Bezeichnung Q in der Gleichung erfordert, daß wenigstens ein Grenzflächenmittel olefinische Doppelbindungen mit einem ausreichend hohen Q-Wert aufweisen muß, um mechanisch-chemisches Aufpfropfen auf die Kohlenwasserstoffpolymere während des herkömmlichen Compoundierens und der Verarbeitung zu erzielen. Der Begriff Q in der Gleichung (A) drückt die Entdeckung aus, daß die Summe der Q-Werte für das adsorbierbare Grenzflächenmittel  $Q_A$  und für das

lösliche Grenzflächenmittel  $Q_g$  derart sein sollte, daß die  $Q$ -Werte für alle reaktiven olefinischen Bindungen mehr als 0,2 betragen, vorzugsweise sollte jeder Wert  $Q_A$  und  $Q_g$  mindestens 0,1 betragen. Die Bezeichnung "reaktiv" bezeichnet olefinische Doppelbindungen, die  $Q$ -Werte aufweisen, die nach Gleichung A einen positiven Synergie-Index ergeben.

Die Bezeichnung "mechanisch-chemisches Aufpfropfen" bezieht sich auf mechanisch induzierte chemische Reaktionen, die hauptsächlich durch Bildung freier Radikale aufgrund des Aufbrechens von Polymerketten während des Schmelzprozesses verursacht wurden; siehe z. B. G. Kraus (Herausgeber) "Reinforcement of Elastomers", New York 1965 (Interscience).

Der Parameter  $R^{\circ}_f$  des relativen Fließverhältnisses in der Gleichung (A) ist ein Maß der Adsorbierbarkeit eines Grenzflächenmittels an stark polaren mineralischen Oberflächen. Viele Wechselwirkungen zwischen organischen Verbindungen und festen Oberflächen sind insofern sehr speziell, als ein Mineral eine chemische Bindung bewirken mag, während ein anderes Mineral eine Adsorption durch Dipol/Dipol-Wechselwirkungen ergeben mag. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung wird jedoch das Erfordernis der Adsorption aus praktischen Gesichtspunkten als relatives Fließverhältnis des adsorbierbaren Mittels ausgedrückt, bestimmt durch Dünnschichtchromatographie an einem neutralen Silikagel unter Verwendung von Xylol als Eluierungsmittel und Di-n-butylfumarat als Standard. Silikagel ist ein geeigneter Repräsentant eines Füllmittels (Siliziumdioxid) in einem Kohlenwasserstoffpolymer (Xylol). Xylol wird gegenüber den einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffen bevorzugt, weil es ein besseres Lösungsmittel für polare Chemikalien ist und die Mittel gelöst werden müssen, um den Chromatographie-Adsorptionstest durchführen zu können. Der Begriff  $R^{\circ}_f$  stellt sicher, daß das Grenzflächenmittel an der Oberfläche des Füllmittels ausreichend adsorbiert wird, um wirksam zu der morphologischen Veränderung beizutragen, die in der Polymerschicht erforderlich ist, die an das Füllmittel-Teilchen angrenzt. Das

relative Fließverhältnis (relative Fließgeschwindigkeit)  $R^{\circ}_f$ , das als ein chromatographischer Adsorptions-Parameter verwendet wird, wird definiert als das Verhältnis des Fortschreitens des gelösten Mittels in Bezug auf das Fortschreiten der Lösungsmittelfront bei einem herkömmlichen Dünnschichtchromatographietest, d. h. je größer die Adsorptionsfähigkeit des Mittels ist, umso geringer ist das Fließverhältnis. Der in der Gleichung (A) verwendete  $R^{\circ}_f$ -Parameter wird definiert als das Verhältnis des Fließverhältnisses für das zu testende Mittel.  $R_f$  wird zu dem Fließverhältnis einer Standardverbindung  $F_{fs}$  wie folgt in Beziehung gesetzt:

$$R^{\circ}_f = R_f / R_{fs}$$

Der erfindungsgemäß gewählte chemische Standard ist Di-n-butylfumarat..

Informationen bezüglich Chromatographie-Verfahren und -Begriffen geben L.R. Snyder in "Principles of Adsorption Chromatographie", Marcel Dekker Inc., (New York), 1968. Eine spezielle Beschreibung der Dünnschicht-Plattenverfahren unter Verwendung besonderer Materialbeschichtungen auf Glasplatten findet man bei J.G. Kirchner, J.N. Miller und G.J. Keller in "Analytical Chemistry", Bd. 23, S. 420-425, März 1951.

Der Begriff  $R^{\circ}_f$  in der Gleichung (A) macht es erforderlich, daß das Adsorptionsvermögen von Grenzflächenmitteln unter den genannten Bedingungen merklich größer sein muß als das von Di-n-butylfumarat. Das ist einleuchtend, da - wenn S positiv bleiben soll - der Faktor mit dem relativen Fließverhältnis in Gleichung (A) ( $1-10 R^{\circ}_f$ ) positiv sein muß, so daß es algebraisch erforderlich ist, daß  $R^{\circ}_f$  kleiner als 0,1 ist. Der  $R^{\circ}_f$ -Wert in Gleichung (A) sollte daher so klein wie möglich sein, vorzugsweise weniger als 0,05, am meisten bevorzugt nicht mehr als 0,01. Es ist nicht entscheidend, obwohl oftmals zweckmäßig, daß das Grenzflächenmittel eine spezifische Wechselwirkung oder chemische Bindung mit der Oberfläche des Füllmittels in einer bestimmten Polymerzusammensetzung mit dem Füllmittel zeigt.

Die Bezeichnung Delta in der Gleichung (A) ist die Differenz

zwischen dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter des löslichen Mittels  $\Delta_s$  und demjenigen der Hauptkomponente  $\Delta_p$  (in Volumen), so daß

$$\Delta = (\delta_s - \delta_p)$$

5 ist.

Falls die Polymere gleiche Volumen-Konzentrationen aufweisen, wird das Polymer, für das  $\Delta$  bei der obigen Rechnung kleiner ist, als die Hauptpolymerkomponente definiert. Eine Liste von  $\delta_p$ -Werten, d. h. den Hildebrand-Löslichkeitsparametern, für einige typische Kohlenwasserstoffpolymere wird in der folgenden Tabelle gegeben.

T a b e l l e A

	Kohlenwasserstoffpolymer	Hildebrand-Löslichkeitsparameter $\delta_p$
15	Polybutadien	7,7
	Polyisobutylen	8,2
	Polyisopren	8,3
	Polyethylen	8,3
20	Polypropylen	9,0

Bei Copolymeren wird der Hildebrand-Löslichkeitsparameter unter Verwendung der "Mischungsregel", auf der Grundlage der Mol-Fractionen der verschiedenen Monomerbestandteile errechnet. Der  $\Delta$ -Faktor in der Gleichung (A) erfordert, daß das lösliche Grenzflächenmittel einen Löslichkeitsparameter hat, der im wesentlichen dem des treffenden Kohlenwasserstoffpolymers ähnlich ist.

Das "adsorbierbare" Mittel in der Mischungskombination ist das Mittel mit dem geringsten  $R^{\circ}_f$ -Wert, d. h. höchstem Adsorptionsvermögen. Das "lösliche" Mittel dagegen ist im allgemeinen das Mittel mit dem geringsten  $\Delta$ -Wert, d. h. dem Löslichkeitsparameter, der dem Polymer-Löslichkeitsparameter am ähnlichsten ist. In den meisten Fällen synergistischer Kombinationen ist das am besten lösliche Mittel das am wenigsten adsorbierbare Mittel und umgekehrt. In Fällen



jedoch, wo das nicht der Fall ist, wird das Mittel mit dem gerinsten  $R^{\circ}_f$ -Wert als das "lösliche" Mittel angesehen, ungeachtet der Differenz der Löslichkeitsparameter. Der Grund hierfür ist, daß sich "löslich" im Sinne dieser Erfindung auf die Löslichkeit eines Grenzflächenmittels in einem Polymer mit Füllmittel bezieht und nicht auf ein Polymer ohne Füllmittel. Wurde eine Komponente sehr stark an der mineralischen Oberfläche des Füllmittels adsorbiert, ist die Konzentration dieser Komponente in dem Grundharz aufgrund der Adsorption reduziert. Diese Regeln gelten daher zur Identifizierung der Werte des "adsorbierbaren" und des "löslichen" Grenzflächenmittels, die in die Formel für den Synergie-Index S einzusetzen sind.

Es versteht sich, daß der Synergie-Index S nur dann einen positiven Wert hat, wenn alle Faktoren in der Gleichung (A) positiv sind. Fälle, bei denen S positiv wird, weil zwei der Faktoren negativ sind, werden nicht von der Definition eines "positiven Synergie-Index" erfaßt. Mit anderen Worten, wenn der Synergie-Index entsprechend der erfindungsgemäßen Definition positiv sein soll, müssen drei Bedingungen erfüllt werden, nämlich: es muß jeder Faktor in Gleichung (A) einen positiven Wert haben.

Eine Auflistung der einschlägigen Parameter einer repräsentativen Auswahl einiger Grenzflächenmittel wird in der folgenden Tabelle B gegeben:

Tabelle B

Grenzflächenmittel	Bezeichnung	olefinische Bindungen n	Resonanz Q	relatives Fließver- hältnis R <sub>0</sub>	relatives Löslichkeits- parameter, $\delta$
Trimethylolpropan-triacrylat	TIA	3	0.4	0.12	8.9
Triacryloylhexahydro-s-triazin	TAHT	3	1.3	0.01	10.4
Stearinsäure	STA	0	0.0	0.6	8.2
$\gamma$ -Tetramethacryloxypropylsilan	4GMP	4	0.7	0.07	8.0
$\gamma$ -Trimethacryloxypropylmethoxy- silan	3GMPM	3	0.7	0.08	8.2
$\gamma$ -Dimethacryloxypropyl- dimethoxysilan	2GMP2M	2	0.7	0.09	8.3
$\gamma$ -Methacryloxypropyl-trimethoxy- silan	GMP3M	1	0.7	0.10	8.6
Tetramethylsilikat	4M	0	0.0	0.00	9.3
$\gamma$ -Trimethacryloxypropylmethoxy- silan-hydrolysat	3GMPM-H	3	0.7	0.01	8.6
$\gamma$ -Dimethacryloxypropyl-dimethoxy- silan-hydrolysat	2GMP2M-H	2	0.7	0.00	9.5
$\gamma$ -Methacryloxypropyl-trimethoxy- silan-hydrolysat	GMP3M-H	1	0.7	0.00	11.6
Tetramethylsilikat-hydrolysat	4M-H	0	0.0	0.00	16.8

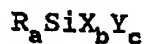
Bei nicht-polaren Polymeren, wie bei verschiedenen, erfindungsgemäß geeigneten Kohlenwasserstoffpolymeren, bei denen keine besonderen Wechselwirkungen inherent vorhanden sind, ist der sogenannte Hildebrand-Löslichkeitsparameter ein ausgezeichnetes Maß für die Löslichkeit oder Kompatibilität zugefügter Grenzflächenmittel. Der Löslichkeitsparameter für Polyethylen z. B. ist etwa 8,3, und je näher dieser Wert dem Löslichkeitsparameter für ein Grenzflächenmittel ist, umso besser ist die Löslichkeit in Polyethylen ohne Füllmittel.

Eine allgemeine Beschreibung des Hildebrand-Löslichkeitsparameter-Begriffs und der Wege der Berechnung unter Verwendung der Gruppenbeitragsmethode ("method of group contribution"), die besonders wertvoll bei unüblichen Molekularstrukturen wie solche vieler Verstärkungspromotoren ist, geben Olabisi et al, in "Polymer-Polymer Miscibility, Kapitel 2,3, S 47-63, New York, 1979, sowie die dort zitierten Literaturstellen. Es versteht sich, daß sich die Löslichkeit eines Grenzflächenmittels in einem Polymer erfindungsgemäß immer auf das geschmolzene oder amorphe Polymer bezieht. Daher müssen - selbst wenn einige der erfindungsgemäß geeigneten Kohlenwasserstoffpolymere teilweise bei Raumtemperatur kristallin sind - die amorphen Dichten bei der Berechnung der Löslichkeitsparameter verwendet werden. Einen Gruppenbeitrag für Silizium von  $32 \text{ cal.}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} / \text{Mol}$  wurde aus einem veröffentlichten Wert des Löslichkeitsparameters für Polydimethylsiloxan von annähernd  $7,5 \text{ ca.}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$  und aus veröffentlichten Gruppenbeitragswerten errechnet. Dieser Wert für Silizium wurde verwendet, um den  $\delta$ -Wert für Silane, angegeben in Tabelle B, zu errechnen. Da bei verschiedenen Autoren einige Differenzen bei numerischen Löslichkeitsparametern und Gruppenbeitragswerten bestehen, sei bemerkt, daß solche Werte erfindungsgemäß jenen entnommen werden, die in D.W. Krevelan, "Properties of Polymers", Amsterdam/New York, 1876, angegeben oder beschrieben wurden.

Wenn ein Grenzflächenmittel mit ausgezeichneter Adsorption gegenüber polaren mineralischen Oberflächen, jedoch geringer

- Löslichkeit in nicht-polaren Kohlenwasserstoffmedien wie: Heptan und Polyethylen, z. B. 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin (TAHT) in Kombination mit einem Grenzflächenmittel verwendet wird, das nur mäßige Adsorption, jedoch gute
- 5 Löslichkeit in nicht-polaren Kohlenwasserstoffmedien, z. B. Trimethylolpropantriacrylat (TTA) aufweist, erhält man eine Polymerzusammensetzung mit Füllmittel, die wesentlich bessere Eigenschaften hat, und zwar im Vergleich zu solchen Zusammen-
- 10 setzungen, die man unter Verwendung jedes Grenzflächenmittels allein erhält. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das lösliche Grenzflächenmittel Trimethylolpropan-triacrylat und das adsorbierende Grenz-
- 15 flächenmittel ist entweder gamma-Trimethacryloxypropylmethoxysilan-hydrolysat oder 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-s-triazin. Bevorzugte Grenzflächenmittel umfassen Verstärkungspromotoren, die nachfolgend ausführlicher beschrieben werden.
- Die am meisten bevorzugten adsorbierenden Grenzflächenmittel sind TAHT, MTA, ELA, TADAP und die hydrolysierten Alkoxysilane wie GMP3M-H, 2GMP2M-H und 3GMPM-H.
- 20 Die am meisten bevorzugten löslichen Grenzflächenmittel sind TTA und andere Di-, Tri- und Polyhydroxyl-acrylate und -maleate und die nicht hydrolysierten Alkoxysilane wie 3GMPM, 2GMP2M und GMP3M.
- 25 Silan-Kupplungsmittel und verwandte Silikatester sind als Grenzflächenmittel geeignet. Diese umfassen typischer Weise die auf der Basis freier Radikale polymerisierbaren, ungesättigten, hydrolysierbaren Silane, die wenigstens eine an Silizium gebundene hydrolysierbare Gruppe, z. B. Alkoxy, Halogen und Acyloxy und wenigstens eine an Silizium gebundene
- 30 organische Gruppe mit wenigstens einer reaktiven olefinischen Doppelbindung wie Vinyl, gamma-Methacryloxypropyl, gamma-Acryloxypropyl und andere enthalten. Alle verbleibenden Valenzen von Silizium, die nicht durch eine hydrolysierbare Gruppe oder durch eine reaktive olefinische Doppelbindungs-
- 35 gruppe abgesättigt sind, binden eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Pentyl, Isobutyl, Isopentyl, Octyl, Decyl, Cyclohexyl,

Cyclopentyl, Benzyl, Phenyl, Phenylethyl, Naphthyl und dergleichen. Geeignete Silane dieser Art umfassen solche mit der Formel:



5 worin R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, X eine an Silizium gebundene hydrolysierbare Gruppe bedeutet, Y eine an Silizium gebundene einwertige organische Gruppe mit wenigstens einer reaktiven olefinischen Doppelbindung ist, a eine ganze Zahl von 0 bis 2 darstellt, vorzugsweise 0; b eine ganze  
10 Zahl von 1 bis 3 bedeutet und c eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist;

sowie die Hydrolysate solcher Silane und/oder die Kondensate solcher Hydrolysate.

Beispiele von auf der Basis freier Radikale polymerisierbaren, ungesättigten, hydrolysierbaren Silanen, die erfindungsgemäß  
15 verwendet werden können, umfassen:

γ-Trimethacryloxypropylmethoxysilan (3GMPM)

γ-Triacryloxypropylmethoxysilan (3GAPM)

γ-Dimethacryloxypropyldimethoxysilan (2GMP2M)

20 γ-Diacryloxypropyldimethoxysilan (2GAP2M)

γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (GMP3M)

γ-Acryloxypropyltrimethoxysilan (GAP3M).

Bevorzugte Silane sind solche, bei denen der Q-Wert wenigstens einer der olefinischen Doppelbindungen größer als 0,2, vorzugsweise größer als 0,4 ist. Für besondere Zwecke jedoch  
25 können auch Silane, die keine olefinische Doppelbindung enthalten, in bestimmte synergistische Kombinationen eingebracht werden, und zwar wegen der Kondensation als Copolymerisationsmechanismus, dem die Alkoxysilane folgen. Beispiele solcher Silane sind:

γ-Aminopropyltriethoxysilan

γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan

γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Silan-Kupplungsmittel werden derzeit z. B. bei der Behandlung von Glasfasern und dergleichen verwendet.  
35

Bei der erfindungsgemäßen Kombination adsorbierbarer und

löslicher Grenzflächenmittel wird es bezüglich der Löslichkeits-Daten und Adsorptions-Daten in Tabelle B klar, daß Alkylsilikate, kombiniert mit Tri-, Di- oder Mono-alkoxysilan (um die Wirksamkeit zu erhöhen), bessere Verstärkungspromotoren schaffen, als dies bei Tri-alkoxysilanen als Einzelkomponente der Fall ist. Gleichmaßen kann hervorragende Leistung durch das Kombinieren eines reinen Silans mit Mono-Di- oder Tri-alkoxysilanen (zur Erhöhung der Wirksamkeit) erhalten werden. Die besten Kombinationen von Silan/organische Substanz bei Grenzflächenmitteln sind solche mit einem stärker adsorbierbaren Silan wie hydrolysiertes Trialkoxysilan, mit einem löslichen organischen Verstärkungspromotor wie TTA. Die mehr mit Polyolefin kompatiblen Silane weisen dagegen das höchste Maß an Synergismus dann auf, wenn sie mit einem stark polaren und fest adsorbierten Verstärkungspromotor wie TAHT, MTA, ELA und TADAP kombiniert sind.

Die Anteile an Verstärkungsadditiven variieren in Abhängigkeit von der Kombination der in verschiedenen Verhältnissen vorliegenden Grenzflächenmitteln und der synergistischen Vorteile, wenn ein Mittel in anteilmäßig größeren Mengen als das andere vorliegt. Ein bevorzugtes Verhältnis beträgt von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:4 bis 4:1.

#### Verstärkungs-Promotor

Die in dem Kompatibilität-verleihenden System geeigneten Verstärkungs-Promotoren sind solche, wie sie in US-A-4385136 unter dem Titel "Reinforcement Promotors for Filled Thermoplastic Polymers" beschrieben wurden.

Diese Verstärkungs-Promotoren sind Chemikalien, die wenigstens zwei reaktive olefinische Doppelbindungen aufweisen und die weiterhin dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen positiven Promotor-Index-Wert P haben, der durch die folgende Gleichung definiert wird:

$$P = n(n-1)Q(e+2)(1-2R_f^e) - 2.5 \quad (B)$$

worin n die Anzahl der olefinischen Bindungen in dem Promotor

ist,  $Q$  und  $e$  die Alfrey-Price-Parameter, in Bezug auf die Resonanz bzw. Polarität, für wenigstens eine der olefinischen Doppelbindungen in dem Promotor sind und  $R_f^\circ$  das Fließgeschwindigkeitsverhältnis (relative Fließgeschwindigkeit) des Promotors bedeutet, bestimmt mittels Dünnschichtchromatographie an einem neutralen Silikagel unter Verwendung von Xylol als Eluierungsmittel und Di-n-butylfumarat als Standard. In der Gleichung (B) hat der Promotor-Index  $P$  einen Wert von mehr als Null, vorzugsweise von mehr als 2,0, am meisten bevorzugt von mehr als 10. Die Promotor-Index-Formel zeigt die komplexe Beziehung zwischen den vier kritischen Parametern, die zu der außerordentlichen Wirkung der Klasse von Verstärkungspromotoren beitragen, die erfindungsgemäß verwendet werden.

Von den vier Parametern in Gleichung (B), die den Promotor-Index bestimmen, ist  $n$  die Anzahl der reaktiven olefinischen Doppelbindungen in der Struktur des Verstärkungspromotors. Die Bezeichnung "reaktiv" beschreibt jene Doppelbindungen, die  $Q$ - und  $e$ -Werte aufweisen, die die Gleichung (B) erfüllen, um einen positiven Verstärkungspromotor-Index zu ergeben. Es wird bevorzugt, daß  $n$  wenigstens drei ist, obwohl in besonderen Fällen, in denen die anderen Parameter besonders günstig sind,  $n$  auch so klein wie zwei sein kann. Die Gleichung (B) spiegelt die Erkenntnisse wieder, daß die Verstärkungsleistung stark mit  $n$  variiert (wobei alle anderen Faktoren gleich sind), wenn  $n$  wenigstens zwei ist. Die Form des  $n$ -Faktors zeigt die Wichtigkeit lokaler Vernetzung, d. h. gebundenes Polymer, Bildung nahe der Oberfläche der Füllmittelteilchen, wie es in dem folgenden mechanischen Darlegungen beschrieben wird.

Die anderen beiden Parameter in der Gleichung (B),  $Q$  und  $e$ , werden normalerweise verwendet, um die Resonanz- bzw. die Polaritätswirkungen von bei der Copolymerisation verwendeten Monomeren zu bezeichnen. Eine ausführliche Beschreibung der  $Q$ - und  $e$ -Begriffe findet man bei T. Alfrey, Jr. und L.J. Young in "Copolymerization", Kapitel 2, S. 67 bis 87, 1964, und in den am Ende des Kapitels genannten Literaturstellen. Eine umfangreiche Tabellierung der  $Q$ - und  $e$ -Werte für Monomere

wird von L.J. Young im "Polymer Handbook", S. II-387 bis II-404, 2. Ausgabe, herausgegeben von J. Brandrup und E.H. Immergut, Interscience, (New York), 1975, gegeben. Der Promotor, der durch die Gleichung (B) definiert wird, kann im allgemeinen in solchen Tabellen nicht gefunden werden, jedoch können die Q- und e-Werte für potentielle Verstärkungspromotoren aus den Werten der Monomere mit sehr ähnlichen olefinischen Doppelbindungs-Strukturen geschätzt werden. Werden die Q- und e-Werte für sehr ähnliche Strukturen nicht tabellarisch angegeben, können die Werte experimentell bestimmt werden, und zwar unter Verwendung des Verfahrens nach dem Handbuch von Brandrup und Immergut und den darin genannten Literaturstellen. Die Q- und e-Faktoren in der Gleichung (B) drücken die Erkenntnis aus, daß Q-Werte vorzugsweise hoch sein sollten, am meisten bevorzugt größer als oder gleich 0,4, und daß im allgemeinen positive e-Werte bevorzugt werden, die am meisten bevorzugt einen Wert von wenigstens 1,0 haben.

Der letzte Parameter in der Gleichung (B) für das relative Fließverhältnis  $R_f^\circ$  schließlich ist ein Maß für die Adsorption eines potentiellen Verstärkungspromotors an hochpolaren mineralischen Oberflächen. Viele Wechselwirkungen zwischen organischen Chemikalien und festen Oberflächen sind insofern sehr speziell, als ein Mineral chemische Bindungen bewirkt, während ein anderes Mineral zu einer Adsorption mittels Dipol/Dipol-Wechselwirkungen führt. Erfindungsgemäß wird das Erfordernis der Adsorptionsfähigkeit zweckmäßig als Faktor des relativen Fließverhältnisses des Promotors ausgedrückt, bestimmt mittels Dünnschichtchromatographie an einem neutralen Silikagel unter Verwendung von Xylol als Eluierungsmittel und Di-n-butylfumarat als Standard. Silikagel ist ein geeignetes Beispiel für ein Füllmittel (Siliziumdioxid) in einem Kohlenwasserstoffpolymer (Xylol). Xylol wird gegenüber den einfachen Kohlenwasserstoffen bevorzugt, weil es ein besseres Lösungsmittel für polare Verbindungen ist, und die Verbindungen müssen gelöst werden, um den chromatographischen Adsorptionstest durchführen zu können. Der Faktor  $R_f^\circ$  stellt sicher,



daß das potentielle Verstärkungspromotormolekül ausreichend an der Oberfläche des Füllmittels adsorbiert wird, um wirksam zu der morphologischen Veränderung beizutragen, die in der unmittelbar der dem Füllmittelteilchen benachbarten Polymer-  
 5 schicht erforderlich ist. Das relative Fließverhältnis (relative Fließgeschwindigkeit)  $R_f^\circ$ , das als chromatographischer Adsorptionsparameter verwendet wird, wird definiert als das Verhältnis des Fortschreitens der gelösten Chemikalie im Vergleich zum Fortschreiten der Lösungsmittelfront bei einem  
 10 herkömmlichen Dünnschicht-Chromatographietest, so daß das Fließverhältnis umso geringer ist, je größer die Adsorptionsfähigkeit der Chemikalie ist. Der Parameter  $R_f^\circ$  wie er in Gleichung (B) verwendet wird, wird als das Verhältnis des Fließverhältnisses für die zu testende Chemikalie  $R_f$  in Bezug  
 15 auf das Fließverhältnis einer Standardverbindung,  $R_{fs}$ , wie folgt definiert:

$$R_f^\circ = (R_f/R_{fs})$$

Der erfindungsgemäß ausgewählte Standard ist Di-n-butylfumarat. Informationen bezüglich Chromatographie-Verfahren und  
 20 -Begriffen geben L.R. Snyder in "Principles of Adsorption Chromatographie", Marcel Dekker Inc., (New York), 1968. Eine spezielle Beschreibung der Dünnschicht-Plattenverfahren unter Verwendung besonderer Materialbeschichtungen auf Glasplatten findet man bei J.G. Kirchner, J.N. Miller und G.J. Keller in  
 25 "Analytical Chemistry", Bd. 23, S. 420-425, März 1951. Der Begriff  $R_f^\circ$  in der Gleichung (B) macht es erforderlich, daß die Adsorptionsfähigkeit eines wirksamen Verstärkungspromotors unter den angegebenen Bedingungen wesentlich größer sein muß als die von Di-n-butylfumarat. Das ist einleuchtend,  
 30 da - wenn P positiv bleiben soll - es ein algebraisches Erfordernis ist, daß  $R_f^\circ$  kleiner als 0,5 ist. Der  $R_f^\circ$ -Wert in Gleichung (B) sollte daher so klein wie möglich sein, vorzugsweise kleiner als 0,05, am meisten bevorzugt nicht größer als 0,01. Es ist nicht entscheidend, obwohl oftmals zweckmäßig,  
 35 daß ein Verstärkungspromotor eine spezifische oder chemische bindende Wechselwirkung mit der Oberfläche des Füllmittels in

einer bestimmten Polymerzusammensetzung mit Füllmittel hat. Gleichung (B) drückt die Feststellung aus, daß die vier kritischen Parameter  $n$ ,  $Q$ ,  $e$  und  $R_f^\circ$  gleichzeitig innerhalb bestimmter Wertebereiche liegen müssen, und daß ein Abweichen von dem Erfordernis für einen oder mehrere Parameter nur zulässig ist, wenn einer oder mehrere der anderen Parameter besonders günstige Werte aufweisen. Die folgende Tabelle (Tabelle C) zeigt die Werte für die vier kritischen Parameter für verschiedene Chemikalien, die die Gleichung (B) erfüllen.

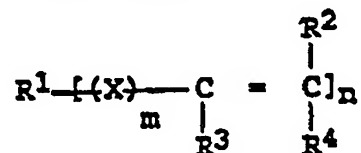
T a b e l l e C

Chemischer Stoff	Bezeichnung	Kohlenstoff- Kohlenstoff- Doppelbindung n	Resonanz Q	Polarität e	relatives Fließver- hältnis		Promotor- index p
					R <sup>o</sup>	f	
Trimethylolpropan-triacrylat	TIA	3	0.4	1.0	0.12	3.0	
Pentaerythrit-triacrylat	PETA	3	0.4	1.0	0.05	4.0	
Polycaprolakton-triacrylat	PCLTA	3	0.4	1.0	0.01	4.6	
m-Phenylene-bis-maleimid	PBM	2	3.0	1.6	0.06	16.5	
Dipentaerythrit-pentaacrylat	DPEPA	5	0.4	1.0	0.04	19.6	
Melamin-triacrylat	MTA	3	1.3	1.2	0.02	21.5	
epoxidiertes Leinsamenöl/Acrylat	ELA	5	0.4	1.0	0.01	21.0	
Triacryloyl-hexahydro-s-triazin	TANV	3	1.3	1.2	0.01	22.0	
Maleinsäuremonoamid-Derivate von Methylen-Anilin-Oligomeren*	MADMA	3	1.2	1.5	0.01	22.2	
Trimethylolpropan-trimaleat	TWM	3	1.2	1.5	0.01	22.2	
Trimethacryloyl-hexahydro-s-triazin	TMHT	3	1.5	1.2	0.01	25.7	
N,N-Tetraacryloyl-1,6-diaminopyridin	TADAP	4	1.3	1.2	0.01	46.4	

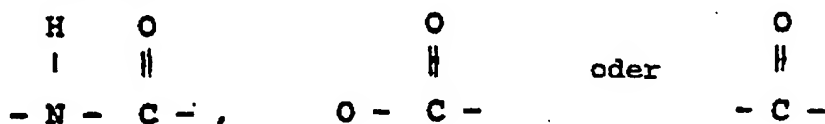
\* Methylen-Anilin-Oligomere haben den Handelsnamen "Jeffamine",  
hergestellt von Jefferson Chemical Company

In einigen Fällen ist es möglich oder sogar vorzuziehen, die Synthese bestimmter Verstärkungspromotoren direkt auf der Oberfläche eines Füllmittels durchzuführen. Es liegt daher innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung, daß die Definition des Verstärkungspromotors auch für solche chemische Stoffe gilt, wie sie tatsächlich auf den Oberflächen von Füllmitteln vorkommen, auch wenn das einzelne Reaktionsmittel nicht die Erfordernisse der Gleichung (B) erfüllen sollte.

Bevorzugte Verstärkungspromotoren umfassen chemischen Stoffe mit der folgenden Struktur:



worin  $R^1$  eine organische Gruppe ohne olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Bindungen mit einer Valenz von  $n$  bedeutet;  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff, Carboxy oder einwertige organische Gruppen ohne olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Bindungen bedeuten;  $X =$



ist,  $m$  einen Wert von 0 oder 1 hat und  $n$  einen Wert von wenigstens 2, vorzugsweise von 3 bis 5, hat. Wenn  $m$  Null ist, hat  $R^1$  vorzugsweise eine Doppel- oder Dreifachbindung, die mit der olefinischen Doppelbindung konjugiert ist und die Elektronen abziehend ist. Wenn  $m = 1$  ist, hat  $X$  vorzugsweise eine ähnliche konjugierte Doppelbindungsstruktur, die eine Elektronen-abziehende Wirkung auf die olefinische Doppelbindung ausübt. Beispiele von Gruppen, die für  $R^1$  repräsentativ sind, sind heterozyklische Gruppen, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, z. B. s-Triazin und Diaminopyridin, worin die freien Valenzen am Stickstoff vorhanden sind; mehrwertige Kohlenwasserstoffgruppen wie Alkylen, Phenylen, oder eine Gruppe, abgeleitet von Polyhydroxyalkanen durch

5 Entfernen der Hydroxylgruppen, wie sie in den Kondensationsprodukten von Acrylsäuren und Maleinsäuremonoamid mit aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Polyolen enthalten sind; oder Acrylamide, Maleimide und Maleinsäuremonoamide von aliphatischen, aromatischen und heterozyklischen Polyaminen. Besonders bevorzugte Verstärkungspromotoren sind die in der folgenden Tabelle D genannten chemischen Stoffe.

Tabelle D

Bezeichnung	m	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X
TTA	1	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$
PETA	1	3	$(-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$
DPEPA	1	5	$\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$
MTA	1	3	$\begin{array}{c} -\text{HN} \quad \text{N} \quad \text{NH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
TAHT	1	3	$\begin{array}{c} -\text{N} \quad \text{N}- \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ -\text{N} \quad \text{N}- \end{array}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
MADMA	1	2 + a	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\right]_a-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	H	H	COOH	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$
TTM	1	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$	H	H	COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$
TMHT	1	3	$\begin{array}{c} -\text{N} \quad \text{N}- \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ -\text{N} \quad \text{N}- \end{array}$	CH <sub>3</sub>	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
TADAP	1	4	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$

Die folgenden Prozentangaben sind Gewichtsangaben, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung einschließlich dem Kohlenwasserstoffpolymer und dem Kompatibilität-verleihenden System, das Füllmittel und Verstärkungsadditive umfaßt.

- 5 Die Menge an Verstärkungsadditiven beträgt gewöhnlich von etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 2,0 Gew.-%. Die Menge an Füllmittel beträgt von etwa 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%. Die Menge der beiden unver-
- 10 träglichen Kohlenwasserstoffpolymere beträgt etwa 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kohlenwasserstoffpolymere und Füllmittel. Die relativen Anteile der beiden unverträglichen Kohlenwasser-
- 15 stoffpolymere können über einen großen Bereich variiert werden. Gewöhnlich beträgt das Verhältnis (Gew./Gew.) des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer von 1:20 bis 20:1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von 1:10 bis 10:1.

#### Zusatzstoffe

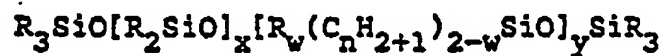
- 20 Andere Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Zusammen-  
setzungen verwendet werden können, schließen ein: Härtungs-  
mittel, flammhemmende Additive, Blähmittel, keimbildende  
Mittel für Blassysteme, Schmiermittel, UV-Stabilisatoren,  
Farbstoffe und färbende Substanzen, Volt-Stabilisatoren,  
Metall-Deaktivatoren und herkömmliche Haftmittel. Diese
- 25 Zusatzstoffe werden in solchen Mengen verwendet, daß die  
beabsichtigte Wirkung in der Endzusammensetzung erzielt wird.  
Die Gesamtmenge an Zusatzstoffen beträgt gewöhnlich von 0 bis  
etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammen-  
setzung.
- 30 Das Schmelzcompoundieren und Bearbeiten sollte im wesentlichen  
in Abwesenheit von Initiierungsmitteln auf Basis freier  
Radikale oder deren Rückstand erfolgen, bzw. derart, daß die  
Anwesenheit solcher chemischen Stoffe das Kompatibilität-  
verleihende System nicht stört. Als Mengenangabe sollte
- 35 gewöhnlich weniger als 0,1 Gew.-% an Initiierungsmittel auf  
Basis freier Radikale oder dessen Rückstand, bezogen auf die  
Menge (Gewicht) an Verstärkungsadditiv, anwesend sein,

vorzugsweise nicht mehr als 0,05 Gew. %.

Sind die Zusatzstoffe Verbindungen, die die Wirkung der Verstärkungsadditive stören könnten, sollten diese nach der Bildung der thermoplastischen Zusammensetzung mit Füllmittel- und Kompatibilität-verleihendem System zugegeben werden. Findet keine wesentliche Wechselwirkung statt, die die Wirkung der Verstärkungsadditive hemmt, können die Zusatzstoffe jederzeit entsprechend eingeführter Verfahren nach dem Stand der Technik zugegeben werden.

#### Oberflächenaktive Mittel

Erfindungsgemäß geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen Polysiloxane, die pro Molekül wenigstens eine an Silizium gebundene Alkylgruppe mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen enthalten, wie es allgemein durch die Durchschnittsformel:



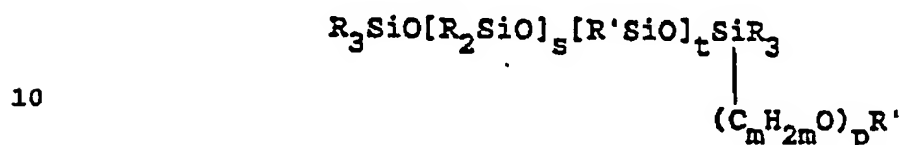
dargestellt wird, worin R ein einwertiger Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl ist, n eine ganze Zahl von wenigstens 12 und vorzugsweise nicht mehr als 24 bedeutet, w eine ganze Zahl von 0 oder 1, vorzugsweise 1, ist, x eine ganze Zahl von wenigstens 1, vorzugsweise 10 oder mehr ist, und y eine ganze Zahl von 1 oder mehr, vorzugsweise wenigstens 10, bedeutet. R, w und n können in jedem Molekül gleich oder verschieden sein.

Erfindungsgemäß geeignete oberflächenaktive Mittel sind die Polyoxyalkylenverbindungen mit einem oder mehreren Polyoxalyklylen-Blöcken, von denen jeder an einem Ende an einen Siloxan-Block, eine Alkylgruppe mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe gebunden ist, und am anderen Ende an eine Alkoxygruppe, eine Acetoxygruppe, einen Siloxan-Block oder eine Hydroxygruppe gebunden ist. Diese oberflächenaktiven Mittel schließen die "hydrolysierbaren" Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere ein wie jene Blockpolymere, die in US-A-2 834 748 und 2 917 480 beschrieben worden sind, sowie die "nicht-hydrolysierbaren" Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere wie jene, die in US-A-3 505 377



und 3 686 254 und in GB-A-1 220 471 beschrieben worden sind. Diese verschiedenen Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere enthalten vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-% an Polysiloxanpolymer, wobei der Rest Polyoxyalkylenpolymer ist.

5 Eine bevorzugte Klasse von Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymeren sind solche, die dargestellt werden durch die Durchschnittsformel:



worin R' eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Alkanoylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, R die gleiche Bedeutung hat wie oben definiert, s eine ganze Zahl von 1 oder mehr, vorzugsweise von 1 bis 100, ist, t eine ganze Zahl von 1 oder mehr, vorzugsweise 1 bis 100 ist, m eine ganze Zahl von 2 oder mehr, vorzugsweise 2 oder 3 ist, p eine ganze Zahl von 2 oder mehr, vorzugsweise 2 bis 40, ist und R, R', m und p im gleichen Molekül gleich oder verschieden sein können.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polyoxyalkylene als oberflächenaktive Mittel können dargestellt werden durch die Durchschnittsformel:



worin R'' eine Alkylgruppe mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Alkyl bedeutet; R''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkanoyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, und m und p die oben definierten Bedeutungen haben, wobei diese im gleichen Molekül gleich oder verschieden sein können.

Geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen auch Polyoxyalkylen-polyole mit einem breiten Bereich an Molekulargewichten wie Polyoxyethylenglykol, Polyoxypropylenglykol oder Polyoxyethylen-polyoxypropylenglykol, worin die Ethylenoxy-

Gruppen und die Propylenoxy-Gruppen willkürlich in der Molekülkette verteilt sind, oder worin die Blöcke aus zwei oder mehr Ethylengruppen mit Blöcken von Propylenoxygruppen verbunden sind. Flüssige oberflächenaktive Mittel werden

5

festen vorgezogen. Die Polysiloxan-polyoxyalkylen-Blockpolymere werden als oberflächenaktive Mittel bevorzugt. Die Polyoxyalkylenketten oder -Blöcke können alle Alkylenoxy-Einheiten oder alle Propylenoxy-Einheiten oder Einheiten von beiden, die willkürlich im Block dispergiert sind oder zu Unterblöcken von Propylenoxy-Einheiten zusammengefügt sind, umfassen. Bevorzugte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere sind solche, die Polysiloxan-Blöcke mit höherem Molekulargewicht aufweisen. Bei den Polysiloxanen als oberflächenaktive Mittel einschließ-

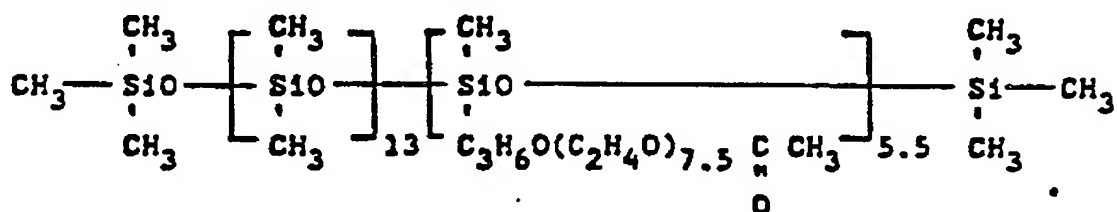
10

15

20

25

lich der Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, die erfindungsgemäß geeignet sind, ist jede Valenz von Silizium, die nicht durch zweiwertigen Sauerstoff einer  $\equiv \text{SiOSi} \equiv$  - Bindung oder durch einen Polyoxyalkylen-Block über eine  $\equiv \text{SiC} \equiv$  oder  $\equiv \text{SiOC} \equiv$ -Bindung abgesättigt ist, eine Bindung an eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit wenigstens einem Kohlenstoffatom, vorzugsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die oberflächenaktiven Mittel sind also nicht auf eine bestimmte molekulare Konfiguration begrenzt, sondern können linear, verzweigt, zyklisch etc. sein.



30

### Verfahren

35

Entsprechend einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Verstärkungsadditive unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels direkt auf das Füllmittel vor

der Compoundierung mit den Polymeren aufgebracht werden. Das geschieht, um mögliche unerwünschte Wirkungen zu vermeiden, die durch die oft wesentlichen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften wie: Schmelzpunkte, Siedepunkte und Viskositäten zwischen den verschiedenen Verstärkungsadditiven verursacht werden. Ungeachtet dessen sind in der Praxis oft andere Möglichkeiten der Einbringung der Verstärkungsadditive vorzuziehen, sowohl vom Gesichtspunkt der Herstellung als auch dem der Kosten. Zum Beispiel können die Verstärkungsadditive direkt in die Füllmittel-Polymer-Mischung zum Zeitpunkt der Compoundierung d. h. durch Integralmischen, eingebracht werden. Sie können auch durch Emulgieren oder Dispergieren der Verstärkungsadditive in Wasser mit nachfolgender Aufbringung auf das Füllmittel als Vorbehandlung angewendet werden, oder auch mit jedem anderen auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren, und zwar je nach Art des Verstärkungsmittels.

Stellt das Verstärkungsadditiv die Mischung der Grenzflächenmittel dar, besteht ein besonders attraktives Verfahren darin, das Füllmittel mit dem adsorbierenden Grenzflächenmittel vorzubehandeln und das lösliche Grenzflächenmittel in das Polymer einzubringen. Dadurch wird ermöglicht, daß die synergistische Wechselwirkung unter den günstigsten Bedingungen während des nachfolgenden Compoundierens eintritt. Die Grenzflächenmittel können durch Lösen, Emulgieren oder Dispergieren eines Grenzflächenmittels der Mischung in dem anderen Grenzflächenmittel anstelle in einem Lösungsmittel eingebracht werden.

#### Mechanismus

Man glaubt, daß die dramatische Wirkung des Kompatibilitätsverleihenden Systems bei der Erzielung wertvoller Eigenschaftsprofile in Mischungen mit Füllmitteln von unverträglichen thermoplastischen Materialien - wie es hier beschrieben wird - aufgrund gleichzeitigen Aufpfropfens von Molekülen jeden Polymers auf die Oberflächen des Füllmittels mit Hilfe der Verstärkungsadditive auftritt, wobei eine Phasentrennung der Polymere verhindert wird. Da weiterhin die Verstärkungsadditive stark an den Oberflächen des Füllmittels adsorbiert

werden, konzentrieren sich diese Pfropf- und Vernetzungsreaktionen in den Polymerschichten nahe der Oberfläche des Füllmittels. Dieses sind genau die Mikroregionen, wo die Spannungskonzentrationen am höchsten und Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften am wirksamsten sind. Gleichzeitig sind - da die Konzentrationen an Verstärkungsadditiven in der Masse des Polymers viel geringer als an den Grenzschichten von Füllmittel/Harz sind - die rheologischen Eigenschaften der Schmelze und die Fließeigenschaften der hergestellten Zusammensetzungen relativ unbeeinflusst, was einen großen Vorteil bei der Erhaltung guter Verarbeitbarkeit (Extrudier- und Formbarkeit) des Compounds mit dem Füllmittel darstellt.

Die obige Hypothese stellt einen Versuch dar, die chemischen und physikalischen Phänomene, die hier beschrieben werden, zu erklären. Jedoch möchten die Erfinder weder daran noch an irgend einen anderen hier genannten Mechanismus gebunden sein. Die Erklärungen sollen den Bereich der Erfindung nicht begrenzen.

Während der genaue Rahmen der vorliegenden Erfindung in den folgenden Ansprüchen gegeben wird, beschreiben die folgenden besonderen Beispiele bestimmte Aspekte der vorliegenden Erfindung und weisen insbesondere auf Verfahren zu deren Auswertung hin. Die Beispiele dienen jedoch nur der Beschreibung und sollen keine Begrenzung, außer den in den Ansprüchen festgelegten, darstellen. Alle Teile und Prozentangaben sind Gewichtsangaben, sofern nichts anderes angegeben wird.

#### Beispiele

Die folgenden Beispiele zeigen die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten Verstärkungsadditive bei der Verbesserung der Eigenschaften von Mischungen mit mineralischen Füllmitteln unverträglicher thermoplastischer Kohlenwasserstoffpolymere. Insbesondere zeigen die experimentellen Daten, daß es möglich ist, thermoplastische Mischungen mit Füllmitteln zu formulieren, die dramatisch überlegene Eigenschaftsprofile im Vergleich zu solchen Mischungen mit Füllmitteln aufweisen, die keine Verstärkungsadditive enthalten.

### Experimentelles Verfahren

Sofern nichts anderes angegeben wird, war das Verfahren zur Herstellung der behandelten Mischungen mit Füllmittel von unverträglichen Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzungen wie folgt:

- 5 Das Füllmittel wurde vorbehandelt, indem zuerst das Verstärkungsadditiv in einer ausreichenden Menge Lösungsmittel gelöst wurde, z. B. in Aceton, um das Additiv zu lösen, jedoch weniger als die Menge an Lösungsmittel, die eine Paste mit dem angefeuchteten Füllmittel ergeben würde. Die Lösung wurde dann
- 10 zu dem Füllmittel zugegeben, mechanisch vermischt und über Nacht an der Luft getrocknet. Bei den Vergleichsproben wurde eine gleiche Menge an Lösungsmittel ohne das Additiv verwendet.
- 15 Das vorbehandelte Füllmittel wurde mit den Kohlenwasserstoffpolymeren auf einer Zweiwalzenmühle (15 x 30 cm = 6" x 12") bei 180° C durch ansteigende Zugabe des vorbehandelten Füllmittels zu den erweichten Polymeren compoundiert. Das Mischen wurde unter Anwendung gründlicher Compoundierverfahren
- 20 fortgesetzt. Eine Folie bzw. Platte eines behandelten Polymers mit Füllmittel wurde dann geschnitten und zu einem zylindrischen Stab gerollt ("pig") und dann etwa 10 Mal der Länge nach für eine Gesamtmischzeit von 10 Minuten durch die Compoundiermühle geschickt, nachdem das gesamte Füllmittel
- 25 zugegeben worden war. Die Produktzusammensetzung wurde dann als Folie bzw. Platte von der Mühle entnommen, bei Raumtemperatur abgekühlt und in einer Granuliertvorrichtung granuliert. Die granulierten Produktzusammensetzung wurde bei einer Schmelztemperatur von 215° C unter Verwendung einer 30 t
- 30 Schneckenkolben-Spritzgießmaschine, die einen Teststab mit Hundeknochenstruktur nach ASTM mit den Maßen 5 cm x 1,25 cm x 3,2 mm (2" x 1/2" x 1/8") zum Testen der Zugfestigkeits-Eigenschaften, und einen rechteckigen Stab mit den Maßen 12,7 cm x 1,25 cm x 3,2 mm (5" x 1/2" x 1/8") zum Testen der Biegeeigenschaften erzeugen kann, spritzgegossen. Es wurden
- 35 die folgenden Tests angewendet:

getestete EigenschaftenTestbezeichnung  
nach ASTM

5	Zugfestigkeit (TS) } Zugmodul (TM) } Streckgrenze (EY) } Bruchdehnung (EB) }	D638-76
10	Biegefestigkeit (FS) } Biegemodul (FM) }	D790-71
	Izod-Schlagfestigkeit	D256-73
15	Formbeständigkeitstemperatur	D648-72

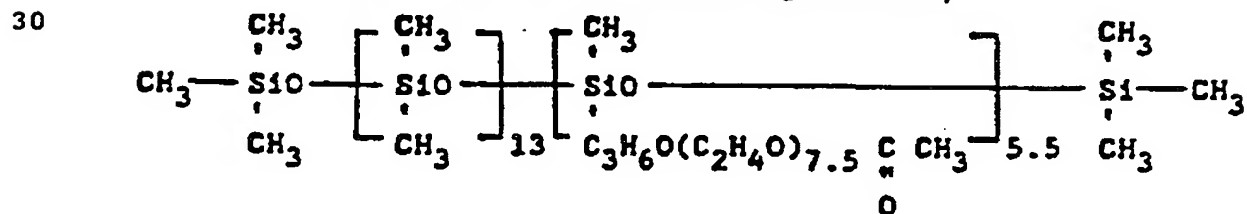
Während der Zugfestigkeits- und Biegetests wurde eine Geschwindigkeit des Jochs ("cross head") von 0,5 cm (0,2") pro Minute angewendet. Die stranggepreßten Rohre und Leitungen wurden nach "Underwriters Laboratories Standards for Electrical Conduit" (UL651) getestet.

Die in den Beispielen verwendeten chemischen Bezeichnungen werden wie folgt definiert:

Bezeichnung    Beschreibung

25	ATH I	Aluminium-trihydrat, erhältlich als RH-730 von Reynolds
	ATH II	Aluminium-trihydrat, erhältlich als Hydral <sup>R</sup> 710B von Alcoa

EDMS      Ethoxyliertes Poly(dimethylsiloxan)



35	GMP3M	$\gamma$ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan
	HDPE II	Polyethylen mit hoher Dichte, erhältlich als DGW-819 von Union Carbide
	HDPE III	Polyethylen mit hoher Dichte, erhältlich als HMN 5502 von Phillips
40	LLDPE	lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, erhältlich als Tuflin <sup>R</sup> 6078 (Dichte 0,918/2,0 MI) von

	Union Carbide
MGH I	Magnesiumhydrat, erhältlich als Kisuma <sup>R</sup> 5 von Kyowa Chemical, Japan
MGH II	Magnesiumhydrat, erhältlich als Kisuma <sup>R</sup> 5B von Kyowa Chemical, Japan
PP II	Polypropylen-Homopolymer, erhältlich als Profax <sup>R</sup> 6601 von Hercules/Himont
PP III	Polypropylen-Homopolymer, erhältlich als Profax <sup>R</sup> 7801 von Hercules/Himont
PP IV	Polypropylen-Homopolymer, erhältlich als Profax <sup>R</sup> 6801 von Hercules/Himont

### Beispiel I

Dieses Beispiel zeigt, daß wenn TTA als Verstärkungspromotor verwendet wird und die Polymeren Polyethylen (HDPE) mit hoher Dichte und Polypropylen (PP) mit Aluminiumtrihydrat (ATH) als Füllmittel sind, die erhaltene Zusammensetzung (Probe 1) stark verbesserte Eigenschaften aufweist im Vergleich zu einer Mischung von HDPE und PP mit Füllmittel ohne den Verstärkungspromotor (Vergleich 1).

Die folgenden Polyolefin-Mischungen wurden auf einer Zweiwalzenmühle compoundiert und spritzgegossen, wie es im allgemeinen Abschnitt oben beschrieben wurde:

Tabelle I A

(Gramm)

	Probe 1	Vergleichsprobe 1
HDPE II	150	150
PP II	150	150
ATH I (Füllmittel)	300	300
Ionox 330	0.75	0.75
TTA	6	-

Die spritzgegossenen Proben wurden dann getestet und zeigten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle I B

	Probe 1	Vergleichsprobe 1
	Zugfestigkeit, MPa (psi)	25,0 (3.630) 21,6 (3.130)
5	Zugmodul (TM) MPa (ksi)	1750 (254) 1902 (276)
	Biegefestigkeit MPa (psi)	40,9 (5.940) 36,2 (5.260)
	Biegemodul MPa (ksi)	2515 (365) 2453 (356)
	Izod-Kerbschlagfestigkeit	
	Nm/cm (ft.lbs/in)	1,5 (2,8) 0,96 (1,8)
10	Formbeständigkeitstemperatur	
	°C	63 67
	Biegeermüdungsfestigkeit	kein Bruch nach Bruch nach einem
	(180° Biegung)	>100 Zyklen Zyklus
15	Das zweckmäßigste Eigenschaften-Profil für das geformte Produkt ist eine Kombination von guter Zähigkeit mit großer Zugfestigkeit und Steifigkeit. Die Daten in der Tabelle I B zeigen, daß der Verstärkungspromotor TTA die Kerbschlagfestigkeit um über 50% erhöht, während gleichzeitig die Zugfestigkeit verbessert und der Modul (Steifigkeit) aufrecht erhalten wird. Die Auswirkung von TTA auf die Bruchfestigkeit beim Biegen ist dramatisch, und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Biegeermüdungsfestigkeit bei Probe 1 ist für eine Polyolefinmischung mit viel Füllmittel hervorragend. Die Herstellung einer Mischung mit derart dramatisch verbesserten Eigenschaften zeigt, daß die Polymere kompatibel gemacht wurden.	
20		
25		

Beispiel II

Dieses Beispiel zeigt, daß der Verstärkungspromotor TTA die Feuchtigkeitsbeständigkeit einer HDPE/PP-Mischung mit ATH-Füllmittel verbessert.

Spritzgegossene Proben nach Beispiel 1 wurden 24 Stunden lang in siedendes Wasser getaucht, rasch getrocknet und auf ihre physikalischen Eigenschaften getestet. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:



Tabelle II

	<u>Probe 1</u>		<u>Vergleichsprobe 1</u>	
	trocken	naß	trocken	naß
5	Zugfestigkeit			
	MPa (psi)	25,0 (3.630)	20,9 (3.030)	21,6 (3.130) 17,6 (2.550)
	Zugmodul			
	MPa (ksi)	1750 (254)	1398 (190)	1901 (276) 1109 (161)
10	Izod-Kerbschlag-			
	festigkeit			
	Nm/cm (ft.lbs./in)	1,5 (2,8)	1,9 (3,5)	0,96 (1,8) 3,5 (6,5)

Die Daten in der Tabelle II zeigen, daß die Vergleichsprobe nach dem Eintauchen in Wasser einen großen Zuwachs der Schlagfestigkeit erfährt. Obwohl dieses an sich günstig ist, geht es auf Kosten von mechanischer Festigkeit und Steifigkeit, was zeigt, daß die Bindungen der Grenzfläche durch die Wassereinwirkung gelöst werden. Im Gegensatz dazu zeigt die mit TTA-behandelte Zusammensetzung (Probe 1) wesentlich geringere Veränderungen zwischen den Trocken- und den Naß-eigenschaften, was beweist, daß TTA eine HDPE/PP-Mischung mit ATH-Füllmittel mehr wasserbeständig macht.

#### Beispiel III

Dieses Beispiel zeigt, daß [(TTA + GMP3M) + EDMS], eine Mischung von Grenzflächenmitteln und einem oberflächenaktiven Mittel im Gewichtsverhältnis von 1:1:0,75, die Dehnfähigkeit und Schlagfestigkeit von HDPE/PP-Zusammensetzungen, die viel ATH-Füllmittel enthalten, merklich erhöhen, wobei die Härte und Steifigkeit über einen breiten Bereich von HDPE/PP-Anteilen erhalten bleiben oder zunehmen.

Die folgenden Zusammensetzungen wurden wie nach Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß 1 Gew.-% der synergistischen Mischung, bezogen auf das Gewicht des Füllmittels, verwendet wurde. Eine parallele Reihe von Vergleichszusammensetzungen wurde ohne Grenzflächenmittel in der gleichen Weise hergestellt.

Tabelle III A

(Gramm)

	S3-0	C3-0	S3-1	C3-1	S3-2	C3-2	S3-3	C3-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
HDPE II	-	-	75	75	150	150	225	225
ATH II	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/GMP3H/EDMS	3	-	3	-	3	-	3	-

Die spritzgegossenen Testproben wurden getestet und zeigten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle III B

	S3-0	C3-0	S3-1	C3-1	S3-2	C3-2	S3-3	C3-3
TS, psi**	3,600	2,900	3,300	3,300	3,200	2,900	4,200	2,400
TM, ksi***	341	318	310	306	288	269	281	234
EB, %	2.5	1.6	7.0	1.5	28	2.3	19	9.8
FS, psi**	7,600	6,500	7,200	6,300	7,400	6,100	7,300	6,000
FM, ksi***	535	519	521	486	497	439	473	403
Izod-Kerb- schlagfestigk. ft.lbs./in.****	0.5	0.2	1.1	0.3	1.9	0.5	3.1	1.5
Biegeermüdungs- festigkeit*	5	1	10	1	10	1	8	1

\*) Bewertung: 1 = sehr schlecht bis 10 = ausgezeichnet

\*\*) 1 psi = 0,00689 MPa

\*\*\*) 1 ksi = 6,89 MPa

\*\*\*\*) 1 ft.lbs./in = 0,534 Nm/cm

Die Eigenschaften-Profile der PP/HDPE-Mischungs-Zusammensetzungen, die mit der Mischung der Grenzflächenmittel und dem oberflächenaktiven Mittel hergestellt wurden (S3-1 bis S3-3) sind denen von S3-0 (PP allein) sowie allen Vergleichszusammensetzungen von Mischungen aus HDPE/PP, C3-1 bis C3-3 und C3-0 (PP allein) weit überlegen.

Diese Daten veranschaulichen in dramatischer Weise, wie ein Kompatibilität-verleihendes System, das bei einer Mischung thermoplastischer Materialien angewendet wird, die mangelnde Kompatibilität der Polymermischung ausschalten und ein Material, daß sonst spröde und schwach wäre (C3-0), zu sehr zweckmäßigen, duktilen, beständigen und starken neuen Materialien umformen kann (S3-1 bis S3-3).

Beispiel IV

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung von (TTA/GMP3M/EDMS), einer Mischung aus Grenzflächenmitteln und oberflächenaktivem Mittel wie es in Beispiel III beschrieben wurde, auf Mischungen von HDPE und LLDPE mit ATH-Füllmittel.

18,1 kg (40 Pounds) der folgenden Formulierungen wurden in einem Labor-Banbury-Mischer der Größe 1 compoundiert:

Tabelle IV A

(Gew.-%)

	Probe 4	Vergleichsprobe 4
HDPE III	30	30
LLDPE	15	15
ATH II	54	54
TTA/GMP3M/EDMS	1	-

Der Banbury-Mischer wurde in 2 Phasen beschickt: Zuerst wurde eine Hälfte des Harzes und des Füllmittels zugegeben, dann der Verstärkungspromotor, und als nächstes die andere Hälfte des Harzes und des Füllmittels. Dieses Verfahren trägt dazu bei, einen Verlust an Verstärkungspromotor, der eine Flüssigkeit ist, zu vermeiden. Der Banbury-Mischer lief auf Stufe "neutral", d. h. ohne Anwendung von Kühlung oder Erwärmung. Das Mischen erfolgte bei mittlerer bis hoher Rotorgeschwindigkeit mit einem Kolbendruck von 0,48 MPa (70 psi). Nachdem die Masse plastifiziert war, wurde 5 Min. lang weitergemischt. Dann wurde auf die Rotorblätter Kühlwasser gegeben, um die Entnahme zu erleichtern, und die Masse wurde dann in einer Zweiwalzenmühle (40,6 x 61,0 cm, 16 x 24 inch) bei 38° C (100° F) ausgewalzt. Nach dem Abkühlen wurde die Folie bzw. Platte granuliert und mit einer Arburg-Vorrichtung, Modell 221-55-250, 1,19 oz., spritzgegossen, und zwar unter den folgenden Bedingungen:

Zylinder: 204 - 210° C (400 - 410° F)

Düse: 210° C (410° F)

Form: 93° C (200° F)

Einspritzdruck: 5,9 MPa (850 psi) für einen 28 cm (11 inch) - ASTM-Zugstäbe, 3,8 MPa (550 psi) für 12,7 cm (5 inch) Izod-Stäbe

Zykluszeiten, Sekunden: 15 Sek. Einspritzen  
 6 Sek. Halten  
 45 Sek. Kühlen

Die Proben wurden dann getestet und zeigten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle IV B

	Probe 4	Vergleichsprobe 4
Zufestigkeit MPa (psi)	28,6 (4.150)	14,1 (2.050)
Bruchdehnung, %	19	3,6
Biegemodul, MPa (ksi)	1716 (249)	N/A
Izod-Kerbschlagzähigkeit		
Nm/cm (ft.lbs./in)	>13 (>25)	4,6 (8,7)

Die Daten der Tabelle IV B zeigen, daß diese Mischung aus Grenzflächenmitteln plus einem oberflächenaktiven Mittel zur Herstellung von HDPE/LLDPE-Mischungen mit guten mechanischen Eigenschaften sehr wirksam ist. Die gleichzeitige 100%ige Verbesserung von Dehnfähigkeit, Schlag- und Zugfestigkeit ist dramatisch.

#### Beispiel V

Dieses Beispiel zeigt die Verbesserungen bei der Verarbeitbarkeit, die die Mischung von Grenzflächenmitteln und oberflächenaktivem Mittel nach Beispiel IV bewirkt. Die Formulierungen, die als "Probe 4" und "Vergleichsprobe 4" in Tabelle IV A bezeichnet sind, wurden zu Strangpreßversuchen von Röhren (Liste 40) mit einem Durchmesser von 5 cm (2 inch) verwendet. Es wurde die folgende Extrudierausrüstung verwendet:

Zylinder-Durchmesser: 5,72 cm (2,25 inches)  
 Schnecke, Verhältnis Länge/Durchmesser: 24:1  
 Schnecken-Konfiguration: \*  
 Beschickungszone: 6 Durchmesser 1,22 cm (0,48 in) tief  
 Abschirmzone: \*\* 10,1 Durchmesser 1,22-0,10 cm (0,48 - 0,04 in) (S)  
 0,38-0,76 cm (0,15-0,30 in) (M)

Übergangszone: \*\* 1,4 Durchmesser 0,102-0,064 cm  
(0,040-0,025 in) (S)

0,076-0,483 cm (0,030-0,190 in) (M)

Dosierzzone: 6,5 Durchmesser 0,483 cm (0,190 inches)

5

---

\* Misch-Schnecken-Design Typ Maillefer

\*\* duale Gang-Zonen, S - Feststoffkanal,

M = Schmelzkanal

10

Die Bedingungen beim Extrudierverfahren waren wie folgt:  
Zylindertemperaturen:

Zone 1 (Beschickung): 199°C (390°F)

Zone 2: 191°C (375°F)

Zone 3: 149°C (300°F)

15

Zone 4 (vorn): 138°C (280°F)

Temperaturen der Düse: 160°C (320°F)

Schmelztemperatur: 190°C (374°F)

Spritzkopf-Druck: 21,6 MPa (3140 psi)

Schnecken-UpM: 40

20

Ausstoßgeschwindigkeit: 68 kg/h (150 lbs/hr)

Die Formulierungen der Probe 4 liefen sehr gut und ergaben ein Rohr mit glatten Wänden ohne Fehler. Die Formulierung der Vergleichsprobe 4 ohne die Grenzflächenmittel und ohne oberflächenaktives Mittel konnte nicht zu zufriedenstellenden Rohren stranggespeßt werden.

25

Das stranggepreßte Rohr, das aus der Zusammensetzung mit der Bezeichnung Probe 4 hergestellt worden war, wurde nach UL 651 getestet und zeigte die folgenden Ergebnisse:

30

Entflammbarkeit: selbstverlöschend

Brechbeständigkeit: 156 kg (345 lbs) @ 30% Biegung

Schlagfestigkeit: 2,7 m.kg (20 ft.lbs)

Wie hier ersehen werden kann, ist dieses Rohr stark und flammfest.

35

#### Beispiel VI

Es wurde die Mischung der Grenzflächenmittel nach Beispiel III verwendet, um ein Rohr von 5 cm (2 in) aus einer Zusammen-

setzung von HDPE/PP mit ATH-Füllmittel herzustellen, wobei die Zusammensetzung aus den folgenden Formulierungen hergestellt wurde:

Tabelle VI A

(Gew.-%)

	<u>Probe 6</u>	<u>Vergleichsprobe 6</u>
HDPE II	20	20
PP III	25	25
ATH II	54	54
TTA/GMP3M/EDMS	1	-

Die Mischungen wurden auf der gleichen Vorrichtung und nach den gleichen Verfahren wie nach Beispiel V stranggepreßt, mit Ausnahme der Verfahrenstemperaturen, die in diesem Falle wie folgt waren:

Tabelle VI B

Zylindertemperaturen:

	Zone 1 (Beschickung):	218°C (425°F)
	Zone 2:	204°C (400°F)
20	Zone 3	196°C (385°F)
	Zone 4 (vorn):	191°C (375°F)
	Temperatur der Düse:	177°C (350°F)

Die Formulierung der Probe 6 wurde zu einem Rohr mit glatten Wänden verarbeitet, das beim Testen nach UL 651 eine Schlagfestigkeit von 16,3 m.kg (120 ft.lbs) aufwies. Die Zusammensetzung der Vergleichsprobe 6 ohne die synergistische Mischung konnte nicht zu einem zufriedenstellenden Rohr stranggespreßt werden.

Beispiel VII

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung der synergistischen Mischung nach Beispiel VI bei HDPE/LLDPE-Mischungen mit Magnesiumhydrat-Füllmittel. Die folgenden Formulierungen wurden compoundingiert, spritzgegossen und wie in Beispiel IV beschrieben getestet:

Tabelle VII A

	<u>Probe 7</u>	<u>Vergleichsprobe 7</u>
HDPE III	30	30
LLDPE	15	15
MGH I	54	54
TTA/GMP3M/EDMS	1	—

Die Testergebnisse werden in der folgenden Tabelle VII B angegeben:

Tabelle VII B

	<u>Probe 7</u>	<u>Vergleichsprobe 7</u>
Zugfestigkeit, MPa (psi)	34,7 (5.050)	28,4 (4.120)
Bruchdehnung, %	29	17

Beispiel VIII

Dieses Beispiel zeigt, daß eine Mischung von Grenzflächenmitteln, TTA & TAHT, vermischt in einem Gew.-Verhältnis von 2:1, die Dehnfähigkeit und Schlagfestigkeit merklich erhöht, während die Stärke und Steifigkeit der HDPE/PP-Mischungen mit hydriertem Ton als Füllmittel aufrechterhalten oder erhöht wurden, wobei das Verhältnis an HDPE/PP über einen weiten Bereich variiert.

Die folgenden Formulierungen wurden -wie in Beispiel 1 beschrieben- hergestellt mit der Ausnahme, daß hydrierter Ton als Füllmittel verwendet wurde und daß 2 Gew.-% der obigen Mischung von Grenzflächenmitteln, bezogen auf das Füllmittel, verwendet wurden. Es wurde eine parallele Reihe von Vergleichszusammensetzungen ohne Verstärkungsadditive in gleicher Weise hergestellt.

Tabelle VIII A

(Gramm)

	S8-0	C8-0	S8-1	C8-1	S8-2	C8-2	S8-3	C8-3
PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
HDPE II	—	—	75	75	150	150	225	225
Ton I	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/TAHT	6	—	6	—	6	—	6	—

Es wurden spritzgegossene Testproben hergestellt und getestet, und die Ergebnisse waren wie folgt:

Tabelle VIII B

	S8-0	C8-0	S8-1	C8-1	S8-2	C8-2	S8-3	C8-3
5 TS, psi**	4,820	3,120	4,530	3,340	5,130	3,360	5,860	3,260
TM, ksi**	390	272	335	269	290	260	298	235
EB, %	4.7	3.2	7.8	3.0	12.5	4.7	18.5	6.4
FS, psi**	9,060	5,760	8,160	6,460	7,250	5,910	7,020	5,650
FM, ksi**	520	380	420	400	350	350	350	330
10 Izod-Kerb- schlagfestig- keit, ft.lbs/in ***	0.6	0.2	1.5	0.4	2.3	0.7	3.9	0.4
Biegeermüdungsfestigkeit†	2	1	5	1	8	1	8	1
+ ) Bewertung: 1 = sehr schlecht bis 10 = ausgezeichnet								
**) 1 psi = 0,00689 MPa      ***) 1 ksi = 6,89 MPa								
****) 1 ft.lbs./in = 0,534 Nm/cm								

Das Eigenschaften-Profil der Formulierungen der PP/HDPE-Mischung, die das Kompatibilität-verleihende System enthält (S8-1 bis S8-3), erweist sich als allen anderen Vergleichsformulierungen ohne die Verstärkungsadditive (C8-1 bis C8-3) weit überlegen. Es fällt insbesondere der große Zuwachs an Biegeermüdungsfestigkeit, Kerbschlagfestigkeit (Izod) und Dehnfähigkeit (EB) auf, die bei Abwesenheit des Verstärkungsadditivs ziemlich schlecht sind. Es werden auch wesentliche Verbesserungen bezüglich der mechanischen Festigkeit (TS, FS) und der Steifigkeit (TM, FM) erzielt. Die gleichzeitigen Verbesserungen von Zähigkeit und Dehnbarkeit, Festigkeit und Steifigkeit sind ein seltenes und kommerziell wertvolles Ergebnis bei der Formulierung teilchenförmiger Kunststoff-Verbundstoffe mit Füllmitteln.

Die Daten zeigen in dramatischer Weise, wie ein Kompatibilität-verleihendes System, angewendet auf eine Mischung von thermoplastischen Materialien, ein ursprünglich sprödes Material - wie in den Vergleichsproben (C8-0) - durch Ausschalten der Kompatibilitätsmängel in der Polymermischung in ein außerordentlich geeignetes, dehnbares, zähes und starkes neues Material - wie in den Proben (S8-1 bis 3) - umgewandelt werden kann.

#### Beispiel IX

Dieses Beispiel zeigt, daß eine Mischung von Grenzflächenmitteln plus einem oberflächenaktiven Mittel (TTA + GMP3M + EDMS), die in einem Gew.-Verhältnis von (1:1:0,75) verwendet



werden, die Dehnbarkeit und Schlagfestigkeit wesentlich erhöht, während gleichzeitig sowohl die Festigkeit als auch die Steifigkeit von Mischungen von PP mit LLDPE mit einem ATH-Füllmittel anwachsen.

- 5 Die folgenden Formulierungen wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß PP/LLDPE-Mischungen anstelle von PP/HDPE-Mischungen und das oben genannte Verstärkungsadditiv in einer Konzentration von 2 Gew.-% bezogen auf ATH verwendet wurden. Eine parallele Reihe von  
10 Vergleichsproben ohne Verstärkungspromotor wurde in gleicher Weise hergestellt.

Tabelle IX

(Gramm)

	S9-0	C9-0	S9-1	C9-1	S9-2	C9-2	S9-3	C9-3
15 PP IV	300	300	225	225	150	150	75	75
LLDPE	---	---	75	75	150	150	225	225
ATH	300	300	300	300	300	300	300	300
TTA/A-174/	6	---	6	---	6	---	6	---
EDMS								

- 20 Die spritzgegossenen Proben wurden getestet und zeigten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle IX B

	S9-0	C9-0	S9-1	C9-1	S9-2	C9-2	S9-3	C9-3
25 TS, psi**	4,330	2,450	3,590	2,700	3,770	2,450	2,310	2,570
TM, ksi***	323	248	251	219	179	176	120	110
EB, %	12.7	2.9	72	2.8	76	6.2	112	22.5
FS, psi**	8,110	5,410	6,610	5,200	5,320	4,780	3,330	3,330
FM, ksi***	490	280	310	290	250	260	150	150
Izod-Kerb-								
30 schlagfestigk.								
ft.lbs./in.****	1.0	0.5	3.1	1.7	8.9	5.4	>10	8.4
Biegeermüdungs-	5	1	10	1	10	2	10	2
festigkeit*								

- 35 \*) Bewertung: 1 = sehr schlecht bis 10 = ausgezeichnet  
 \*\*) 1 psi = 0,00689 MPa  
 \*\*\*) 1 ksi = 6,89 MPa  
 \*\*\*\*) 1 ft.lbs./in = 0,534 Nm/cm

Die Eigenschaften-Profile der Formulierungen der PP/LLDPE-Mischungen S9-1 bis S9-3 sind eindeutig den Vergleichsformu-

5 lierungen C9-1 bis C9-3 und C9-0, nämlich PP mit ATH-Füll-  
mittel ohne Verstärkungsadditive, weit überlegen. Zu bemerken  
ist insbesondere der große Zuwachs an Biegeermüdungsfestig-  
keit, Kerbschlagfestigkeit (Izod) und Dehnbarkeit (EB), der  
10 aus der Verwendung der Verstärkungsadditive resultiert. Zu  
bemerken ist ebenfalls, daß gleichzeitig wesentliche Verbes-  
serungen an Festigkeit (TS, FS) und Steifigkeit (TM, FM)  
erzielt wurden, was ein seltenes und kommerziell wertvolles  
Ergebnis bei der Formulierung teilchenförmiger Kunststoff-  
15 Verbundstoffe mit Füllmittel darstellt.

Die Oberflächen der spritzgegossenen Proben von PP/LLDPE-  
Mischungen der S-Reihen, die das Kompatibilität-verleihende  
System enthielten, waren glatt und gleichförmig, wohingegen  
15 die entsprechenden Proben der Vergleichsreihen C stark  
gemasert waren. Bei manuellem Biegen zeigten die Proben der  
S-Reihen weiterhin sehr wenig Weißbruchbildung, und selbst  
diese geringe Menge wurde durch Zurückbiegen in die ursprüng-  
liche Form rückgängig gemacht. Alle Mischungen der C-Reihen  
20 dagegen zeigten starke Weißbruchbildung beim Biegen, die  
irreversibel war. Diese Wirkungen sind dramatische, visuelle  
Beweise der Kompatibilität-verleihenden Wirkung des Kom-  
patibilität-verleihenden Systems (mit Verstärkungsadditiv  
behandeltes mineralisches Füllmittel).

25 Auch dieses Beispiel zeigt, daß Verstärkungsadditive durch  
Ausschalten der den Polymermischungen innewohnenden Kom-  
patibilitätsmängel ein ursprünglich schwaches und sprödes  
Material (C9-0) in ein außerordentlich geeignetes, dehnbares,  
zähes und starkes neues Material (S9-1 bis 3) umwandeln  
können.

30

#### Beispiel X

Dieses Beispiel zeigt die in situ-Synthese eines Verstärkungs-  
promotors auf einer Füllmittel-Oberfläche aus zwei Vorläufern,  
die für sich allein keine Verstärkungspromotoren sind.  
Kalziumcarbonat wurde zuerst mit TETA und danach mit MAH  
35 entsprechend der Beschreibung in US-A-4 385 136, Beispiel 12,  
behandelt, wobei das Gew.-Verhältnis von TETA zu MAH 3:2  
betrug. Das behandelte Füllmittel wurde dann dazu verwendet,

Mischungen eines Propylen-Homopolymers mit einem kautschukartigen Ethylen/Propylen-Copolymer, EPDM, Kompatibilität zu verleihen. Obwohl EPDM manchmal kommerziell verwendet wird, um die natürliche Sprödigkeit von Propylen-Homopolymeren zu mildern, wird dies unter Aufgabe anderer mechanischer Eigenschaften erreicht. Die Daten in diesem Beispiel zeigen, daß - bei dem gleichen Grad an Zähigkeit - durch die Verwendung des behandelten Füllmittels als Verstärkungspromotor bessere mechanische und thermische Eigenschaften erzielt wurden.

Es wurden die folgenden Formulierungen (wie nach Beispiel 1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von PP/HDPE PP-EPDM-Mischungen verwendet wurden, und das verwendete Füllmittel war Kalziumcarbonat, behandelt wie oben beschrieben, in einer Endkonzentration an Verstärkungspromotor von 2 Gew.-%, bezogen auf das Füllmittel. Es wurde eine parallele Reihe von Vergleichsproben in gleicher Weise hergestellt, ohne daß das Füllmittel die Behandlung zur Bildung des Verstärkungspromotors erhielt.

Tabelle X A

(Gramm)

	S10-0	C10-0	S10-1	C10-1	S10-2	C10-2
PP IV	300	300	225	225	150	150
EPDM	-	-	75	75	150	150
CaCO <sub>3</sub>	300	300	300	300	300	300
TETA/MAH (3:2)	6	-	6	-	6	-

Die spritzgegossenen Proben wurden getestet und zeigten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle X B

	S10-0	C10-0	S10-1	C10-1	S10-2	C10-2
TS, psi**	3,210	1,910	2,950	2,340	1,890	1,000
TM, ksi***	311	N/A	251	219	179	176
EB, %	2.5	7.0	70	24	94	111
FS, psi**	8,110	5,410	6,610	5,200	5,320	4,780
FM, ksi***	490	280	310	290	250	260
Izod-Kerb-						
schlagfestigk.						
ft.lbs./in.****	1.3	0.3	5.1	2.5	10.7	8.7
Biegeermüdungs-	5	1	10	8	10	10
festigkeit*						

\*) Bewertung: 1 = sehr schlecht bis 10 = ausgezeichnet

\*\*) 1 psi = 0,00689 MPa

\*\*\*) 1 ksi = 6,89 MPa

\*\*\*\*) 1 ft.lbs./in = 0,534 Nm/cm

Die Eigenschaften-Profile von Formulierungen aus PP/EPDM-Mischungen S9-1 und S9-2 sind jenen von S9-0 (PP allein) und jenen der entsprechenden Vergleichsformulierungen C9-1, C9-2 und C9-0 klar überlegen. Man bemerke insbesondere, daß der Zuwachs an Biegeermüdungsfestigkeit, Kerbschlagfestigkeit (Izod) und Dehnbarkeit (EB) unter geringerer Beeinträchtigung anderer mechanischer Eigenschaften wie mechanischer Festigkeit (TS, FS) und Steifigkeit (TM, FM) erreicht wurde. Die praktische Bedeutung dieser Ergebnisse ist, daß es durch Verwendung von Verstärkungsadditiven möglich ist, die sehr zweckmäßigen Verbesserungen an Zähigkeit und Dehnfähigkeit von Polypropylen-Homopolymeren mit Füllmitteln bei geringeren Konzentrationen der elastomeren Polymerkomponente, hier EPDM, zu erzielen, und dementsprechend bei noch geringerer Beeinträchtigung an mechanischen Eigenschaften, wenn die Verbindungen zum Erhalt gleicher Zähigkeit und Dehnbarkeit formuliert werden.

Bei manuellen Testen zeigten die Proben S10-1 und S10-2 wesentlich bessere Ergebnisse hinsichtlich des Snap-back-Phänomens als die entsprechenden Vergleichsproben, was wiederum visuell die Kompatibilität-verleihende Wirkung eines mit einem Verstärkungspromotoradditiv behandelten Füllmittels bestätigt.

#### Beispiel XI

Dieses Beispiel zeigt, daß die Behandlung von Talkum mit dem

Verstärkungsadditiv MTA zu wesentlichen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit, von HDPE/PP-Mischungen mit Talkum-Füllmitteln führt. Das ist kommerziell von Bedeutung, weil Talkum ein natürliches hydrophobes Füllmittel mit ihm eigenen guten Benetzungs- und Dispergiereigenschaften in nicht-polaren Harzen ist. Frühere Versuche, die Leistung von Talkum in Polyolefinen durch Oberflächenbehandlungen zu verbessern, waren größtenteils erfolglos.

Es wurden die folgenden Formulierungen wie nach Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß Talkum als Füllmittel und MTA als Verstärkungsadditiv in einer Konzentration von 2 Gew.-% des Füllmittels verwendet wurden. Es wurde eine parallele Reihe von Vergleichsproben in gleicher Weise ohne Verstärkungsadditiv hergestellt.

Tabelle XI A

		(Gramm)							
		S11-0	C11-0	S11-1	C11-1	S11-2	C11-2	S11-3	C11-3
PP IV		300	300	225	225	150	150	75	75
LLDPE		-	-	75	75	150	150	225	225
Talc		300	300	300	300	300	300	300	300
MTA		6	-	6	-	6	-	6	-

Es wurden spritzgegossene Proben hergestellt und getestet, die die folgenden Ergebnisse zeigten:

Tabelle XI B

		S11-0	C11-0	S11-1	C11-1	S11-2	C11-2	S11-3	C11-3
TS, psi*		4,770	4,040	4,560	3,920	4,300	3,620	3,870	2,660
TM, ksi**		392	365	341	322	317	287	287	258
EB, %		4.3	2.5	5.8	3.4	6.5	4.6	9.1	8.6
FS, psi*		8,450	7,220	7,530	6,950	7,020	6,540	6,350	5,950
HDT, °C,									
1,82 MPa (264 psi)		92	88	80	77	75	68	70	70
Kerbschlagfestigkeit (Izod)		0.5	0.3	0.9	0.5	1.6	1.3	2.5	1.9
ft.lbs/in***									

\*) 1 psi = 0,00689 MPa

\*\*) 1 ksi = 6,89 MPa

\*\*\*) 1 ft.lbs./in = 0,534 Nm/cm

Talkum ist ein gebräuchliches mineralisches Füllmittel für Polypropylen-Homopolymere, weil es gut dispergierbar ist und

recht wirksam zur Erhöhung an Steifigkeit und Kriechfestigkeit bei erhöhten Temperaturen, gemessen mittels Temperaturformstabilität (HDT), beiträgt. Leider sind Zähigkeit (Izod) und Dehnbarkeit (EB) für viele Anwendungen nicht annehmbar. Ein

5 Zuwachs an "Izod"-Kerbschlagfestigkeit vom Bereich der Sprödigkeit von 0,27-0,48 Nm/cm (0,5 - 0,9 ft.lbs/in) in den Bereich guter Zähigkeit von z. B. 0,53-1,07 Nm/cm (1,0 - 2,0 ft.lbs/in) ist daher für viele Anwendungsbereiche sehr

10 wichtig, insbesondere wenn dies durch minimale Aufgabe an Festigkeit, Steifigkeit und Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen erreicht werden kann, wie es hier für mit Verstärkungspromotor behandeltem Talkum in HDPE/PP-Mischungen gezeigt wird. Daher ist die Kompatibilität-verleihende Wirkung von behandeltem Talkum als Verstärkungspromotor ein weiteres

15 Beispiel der Nützlichkeit der vorliegenden Erfindung.

EP 87 114 228.7

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus nicht kompatiblen thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymeren im wesentlichen in Abwesenheit von Initiierungsmitteln auf der Basis freier Radikale, welches das Mischen umfaßt von:
- 10 (I) einem ersten thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymer und (II) einem zweiten thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymer, das mit dem ersten Kohlenwasserstoffpolymer nicht kompatibel ist, und (III) einer Kompatibilität verleihenden Mischung, die umfaßt:
- 15 a) ein mineralisches Füllmittel und  
b) von etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von (I), (II) und (III), eines Verstärkungsadditivs, ausgewählt aus:
- (i) einer Mischung, die zwei Grenzflächenmittel umfaßt, wobei:
- 20 (A) die genannten Mittel mittels Additions- oder Kondensationspolymerisationsreaktionen zwischen chemisch reaktiven Gruppen miteinander copolymerisierbar sind;  
(B) wenigstens eines der Mittel wenigstens eine reaktive olefinische Doppelbindung enthält, die ein mechanisch-chemisches Aufpropfen auf wenigstens eines
- 25 der Polymere während des Schmelzprozesses bewirkt;  
(C) ein Mittel stärker von der Oberfläche des Füllmittels absorbierbar ist, während das andere Mittel in dem Polymer mit Füllmittel stärker löslich ist;
- 30 und  
(D) die genannten Mittel einen Synergie-Index S von mehr als Null haben, dargestellt durch die Formel:  

$$S = 50(Q_A + Q_S - 0,2) (1 - 10R^{\circ}_f) (0,5 - \Delta^2)$$
 worin:
- 35  $Q_A$  und  $Q_S$  die Alfrey-Price-Resonanz-Parameter der am stärksten reaktiven olefinischen Doppelbindung in

den adsorbierbaren bzw. löslichen Mitteln darstellen;  
 $R^{\circ}_f$  das relative Fließverhältnis des absorbier-  
 baren Mittels bedeutet, bestimmt durch Dünnschicht-  
 chromatographie an einem neutralen Silikagel unter  
 Verwendung von Xylol als Eluierungsmittel und  
 Di-n-butylfumarat als Standard;  
 und Delta die Differenz zwischen dem Hildebrand-  
 Löslichkeitsparameter des löslichen Mittels und dem  
 der Hauptpolymerkomponente bedeutet; und

(ii) einem Verstärkungs-Promotor mit wenigstens zwei  
 reaktiven olefinischen Doppelbindungen, gekennzeichnet  
 durch einen Promotor-Index P, der größer als Null ist und  
 durch die folgende Formel definiert wird:

$$P = n(n - 1)Q(e + 2)(1 - 2R^{\circ}_f) - 2,5$$

worin:

n die Anzahl der olefinischen Doppelbindungen in  
 dem Promotor bedeutet und einen Wert von mindestens  
 2 aufweist;

Q und e die Alfrey-Price-Resonanz- bzw. Polaritäts-  
 Parameter wenigstens einer der olefinischen Doppel-  
 bindungen in der Verbindung bedeuten;

Q größer als 0 ist;

e größer als 0 ist und

$R^{\circ}_f$  einen Wert von weniger als 0,5 aufweist und das  
 relative Fließverhältnis des Promotors ist, be-  
 stimmt durch Dünnschichtchromatographie an einem  
 neutralen Silikagel unter Verwendung von Xylol  
 als Eluierungsmittel und Di-n-butylfumarat als  
 Standard.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das gewählte Verstär-  
 kungsadditiv der Verstärkungs-Promotor ist.

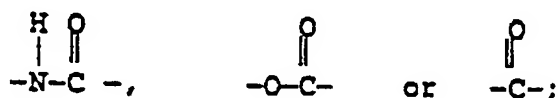
3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das gewählte Verstär-  
 kungsadditiv die Mischung von den Grenzflächenmitteln ist.



4. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Verstärkungs-Promotor folgende Struktur aufweist:



worin  $R^1$  eine organische Gruppe ohne olefinisch- oder acetylenisch- ungesättigte Bindungen mit einer Valenz von  $n$  ist;  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff, Carboxy oder einwertige organische Gruppen ohne olefinisch- oder acetylenisch- ungesättigte Bindungen bedeuten;  $X$  ist:



$m$  einen Wert von 0 oder 1 hat, und  $n$  einen Wert von mindestens 2 aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Verstärkungspromotor eine Gruppe  $R^1$  oder  $X$  aufweist, die eine Doppel- oder Dreifachbindung in Konjugation mit der olefinischen Bindung enthält und Elektronen-abziehend ist, wenn  $m = 0$  bzw. 1 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Verstärkungs-Promotor ein Kondensationsprodukt einer Acryl- oder Maleinsäure mit einem aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Polyol ist; oder ein Acrylamid, Maleimid oder Maleinsäuremonoamid eines aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Polyamins ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Verstärkungspromotor-Verbindung ein Imid, Maleat, Acrylat oder heterozyklische Acryloylverbindung ist, z. B. 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, Melamintriacyrat oder Maleinsäuremonoamidderivate von Methylenanilin-Oligomeren.

8. Verfahren nach Anspruch 3, worin das lösliche Grenzflächenmittel Trimethylolpropan-triacrylat ist und das adsorbierbare Grenzflächenmittel entweder Gamma-trimethacryloxypropyl-methoxysilanhydrolysat oder 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-s-triazin ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin das Füllmittel in einer Menge von etwa 10 bis 90 Gew.-% anwesend ist und die Mengen der ersten und zweiten Polymere von etwa 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Füllmittel und Polymer in der Zusammensetzung, betragen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin das Gew.-/Gew.-Verhältnis des ersten Polymers zu dem zweiten Polymer von 1:20 bis 20:1, z. B. 1:10 bis 10:1, beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die genannten ersten und zweiten Polymere jeweils ein Polyolefin-Homopolymer oder -Copolymer sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin das mineralische Füllmittel Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Ton, Talkum oder Kalziumcarbonat ist.

13. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus nicht kompatiblen Kohlenwasserstoffpolymeren im wesentlichen in Abwesenheit von Initiierungsmitteln auf der Basis freier Radikale, welches das Mischen umfaßt von: (I) einem ersten thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymer und (II) einem zweiten thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymer, das mit dem ersten Kohlenwasserstoffpolymer nicht kompatibel ist und (III) einer Kompatibilität verleihenden Mischung, die umfaßt:

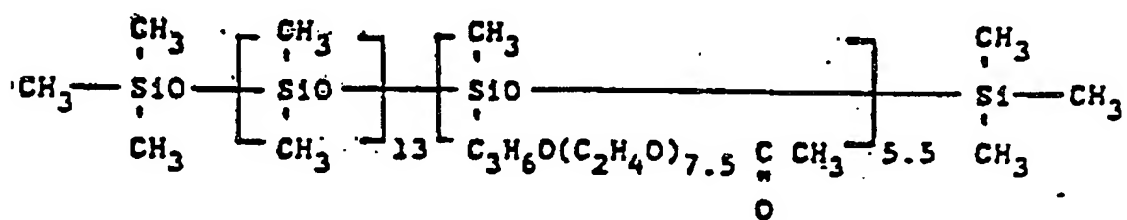
- a) ein mineralisches Füllmittel;
- b) eine polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens zwei polymerisierbaren ungesättigten Gruppen;
- c) ein Vinyl-polymerisierbares, ungesättigtes, hydrolysierbares Silan und

d) ein oberflächenaktives Mittel, das umfaßt

(i) ein Siloxan, das wenigstens eine an Silizium gebundene Alkylgruppe mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen enthält; oder

(ii) eine Polyoxyalkylen-Verbindung mit einem oder mehreren Polyoxyalkylen-Blöcken, von denen jeder an einem Ende an einen Siloxan-Block gebunden ist, eine Alkylgruppe mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe, die am anderen Ende an eine Alkoxygruppe, eine Acetoxygruppe, ein Siloxan-Block oder eine Hydroxygruppe gebunden ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das oberflächenaktive Mittel die Verbindung ist, die durch die folgende Formel dargestellt wird:



15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, worin das Füllmittel Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat/hydrat ist.

16. Zusammensetzung, hergestellt nach dem Verfahren von einem der Ansprüche 1 bis 15.

17. Extrudiertes Rohr- bzw. Schlauchmaterial, das die Zusammensetzung nach Anspruch 16 umfaßt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**